

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-175606  
(43)Date of publication of application : 06.07.1990

(51)Int.Cl. C01B 25/45  
B01J 20/18  
B01J 29/04  
C01B 33/34

(21)Application number : 63-301099 (71)Applicant : UNION CARBIDE CORP  
(22)Date of filing : 30.11.1988 (72)Inventor : PELLET REGIS J  
COUGHLIN PETER K  
SPRINGER ALBERT R  
GAJEK RICHARD TADEUSZ

(54) MICRO-POROUS CRYSTAL COMPOSITE COMPOSITION AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:  
PURPOSE: To improve catalytic activity, and thermal and hydrothermal stability by incorporating P and Al into at least one phase as part of a catalytic framed construction.  
CONSTITUTION: Crystals of different kinds of inorganic crystal compsn. (example: aluminophosphate based molecular sieve), in which P and Al are incorporated as part of the crystal structure, is allowed to grow in the presence of a 20 wt.% or above deposition substrate (example: Y-type zeolite based molecular sieve) contg. inorganic crystal compsns. with may incorporate P and Al as part of the crystal structure to obtain a micro-porous crystal composite compsn. having adjacent and common crystal framed constructions of different phases with one of the phases incorporating P and Al in a part of the crystal structure and exhibiting clear compositional heterogeneity of one phase to the other phases.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-76203

(24)(44)公告日 平成6年(1994)9月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 25/45	G			
B 0 1 J 20/18	A	7202-4G		
29/04	Z	9343-4G		
C 0 1 B 25/45	Z			
33/34	D	7302-4G		

請求項の数10(全 62 頁)

(21)出願番号 特願昭63-301099

(22)出願日 昭和63年(1988)11月30日

(65)公開番号 特開平2-175606

(43)公開日 平成2年(1990)7月6日

(71)出願人 999999999

ユニオン、カーバイト、コーポレーション  
アメリカ合衆国、コネチカット州、06817、  
ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロ  
ード 39番

(72)発明者 レジス、ジョセフ、ペレット  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、10520、  
クロトン、ウォルフ・ロード 31番

(72)発明者 ビーター、ケビン、コウフリン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、10598、  
ヨークタウン・ハイツ、バイン・ブルッ  
ク・コート 1444番

(74)代理人 弁理士 高木 六郎 (外1名)

審査官 雨宮 弘治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微孔性結晶複合組成物及びその製造方法

1  
【特許請求の範囲】

【請求項1】多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶性組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに：

(a)異なる相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b)1相は結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；しかも

(c)該複合物は複合物内の別の相に対して1相の明瞭な組成的不均質性を示す、  
ものである前記多相多組成複合物。

【請求項2】多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶性モレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析

2  
出基材上には別の相の存在下において結晶成長によりもう一つの相が成長し；ここに：

(a)異なる相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b)1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；しかも

(c)複合物は該複合物中のもう一つの相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、  
ものである前記多相多組成複合物。

10 【請求項3】多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出しているか、又は共に形成された多相が存在し、ここに：

(a)異種の相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有

(2)

3

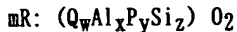
し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し、しかも

(c) 析出基材と、共に形成され、該析出基材を構成する相の一つとを包含する相が複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しいものである前記多相多組成複合物。

【請求項4】二つの相が存在し、一つは非ゼオライト系のモレキュラーシーブの構造及び組成を包含し、上記相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシーブの構造及び組成を包含する請求項3記載の複合物。

【請求項5】結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する相が式I:



により表わされる無水基準の実験的化学組成を有するモレキュラーシーブであり、ここに

Qは

(a) 電荷nを有する骨組酸化物単位 $\Delta QO^{n2}\nabla$

(式中nは-3、-2、-1、0又は+1であることができる)として存在する少なくとも1種の元素；

(b) (i) 約1.51Åと約2.06Åとの間の、四面体酸化物構造における平均T-O間隔

(ii) 約125キロカロリー/g原子~約310キロカロリー/g原子の間のカチオン電気陰性度、及び

(iii) 298°Kにおいて約59キロカロリー/g原子よりも大きいQ-O結合解離エネルギーを有する結晶性三元酸化物構造において、安定なQ-O-P、Q-O-Al又はQ-O-Q結合を形成する能力、

を有する元素

を表わし；

Rは結晶内細孔系上に存在する少なくとも1種の有機テンプレート剤を表わし；

mは $(Q_w Al_x Py Si_z) O_2$ の1モル当り存在するRのモル量を表わし、ゼロないし約0.3の値を有し；そしてw、x、y及びzは骨組酸化物単位として存在する $\Delta QO^{n2}\nabla$ 、 $\Delta AlO^{2-2}\nabla$ 、 $\Delta PO^{3-2}\nabla$ 、 $SiO_2$ のモル分率をそれぞれ；そして骨組酸化物として存在するQ、アルミニウム、リン及びケイ素のモル分率をそれぞれ表わし；前記モル分率は下記の限定組成値：

wは0~98モル%に等しく；

yは1~99モル%に等しく；

xは1~99モル%に等しく；そして

zは0~98モル%に等しい

以内にあるものとする請求項2記載の複合物。

【請求項6】少なくとも2相が互にエピタキシャルに並列した異種の無機結晶組成物であり、該2相のうち少なくとも1相は結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する多相の複合物の製造方法において、(a) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の一つを構成する結晶構造

4

の、上記相の別の相の結晶を包含する析出基材の存在下における成長、(b) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の別の相の結晶を包含する析出基材の存在下における上記相の一つを構成する結晶構造の成長、又は(c) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の一つと、上記相の別の相とを構成する結晶の共成長(joint growth)により該相の一つは別の相に対する析出基材を構成し、ここに、いずれの場合にも析出基材相が相全体の少なくとも約20重量%の量で存在することを特徴とする前記方法。

【請求項7】異種の無機結晶組成物を相として有する多相多組成複合物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下に結晶成長により成長し、ここに

(a) 該異種の相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶骨組構造の部分としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである触媒組成物。

【請求項8】異種の無機結晶組成物を相として有する多相多組成複合物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下に結晶成長により成長し、ここに

(a) 該異種の相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶骨組構造の部分としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである吸着剤組成物。

【請求項9】(A) 複合物の相としての異種の無機結晶性モレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに

(a) 異種の相は隣接しており、しかも共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである多相多組成複合物；と

(B) 前記(A)の多相多組成複合物と、又は前記

(A)の複合物の相の多相多組成複合物と、隣接する共通の結晶骨組構造を有しないけれど前記(A)の多相多組成複合物に接着的に結合している無機結晶組成物と、を包含する不均質混合物。

【請求項10】(A) 複合物の相として異種の無機結晶性組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに

(3)

5

(a) 該異種の相は隣接しており、しかも共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、

ものである多相多組成複合物；と

(B) 前記(A)の多相多組成複合物に結合している無定形複合物と、

を包含して成る不均質混合物。

【発明の詳細な説明】

発明の簡約

本発明は相として異種の無機結晶性組成物、好ましくはモレキュラーシーブ組成物より成り、この場合、少なくとも1相は別の相の存在下に結晶の成長により成長するものである多成分多相複合物に関し、ここに

(a) 異なる相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 一つの相は結晶骨組構造の一部としてリン及びアルミニウムを含有し；

(c) 複合物は該複合物中の別の相に対して一つの相の明瞭な組成不均質性を示す。

また本発明は複合構造物を製造方法、特に別の相の存在下における水熱結晶による該方法にも関する。

本発明の複合物は、同一の組成及び相構造を有するモレキュラーシーブと、そして一般的にモレキュラーシーブと比較した場合に独特な性能特性を有する。本発明の複合物は触媒として独特な相乗的機能を示す。

発明の背景

先行技術

不均一系触媒においてはくねり(tortuous)分散として特徴づけられる現象が存在する。その現象は固体不均一系触媒の多孔網状構造における気体又は液体の反応物及び生成物の通過を包含する。くねり分散は、触媒床における反応物及び反応生成物の定められた滞留時間よりも長い時間にわたる、気体又は液体の反応物及び生成物と多孔網状構造中の触媒剤との接触を意図するものである。触媒内における反応物及び反応生成物の接触時間の長さは多孔度の複雑さ及び細孔の大きさに関係する。大きな表面積を有する触媒は実質的な多孔度を提供し、かつ反応物及び反応生成物は計算された滞留時間よりも比較的長い滞留時間を有する。もし反応物及び/又は反応生成物が上記の時間の経過と共に望ましくない生成物を発生することがあれば反応効率のかなり低下が生ずるであろう。くねり分散の悪影響を回避する一つの方法は小さな表面積を有する触媒、すなわち比較的少数の細孔を有し、しかも該細孔の有意数のものが大きいものである固体触媒を作り出すことである。しかしながらこれはすべての触媒について効果的に行うことはできない。若干の触媒は効果的であること、又は低表面積構造とし

6

て存在することができない。

本明細書においては、不変の結晶性微孔構造を有する非ゼオライト系モレキュラーシーブ触媒の特別の部類により、くねり分散係数を調節するための根拠を与える新規な触媒構造を記載する。

最近、新規な結晶性微孔モレキュラーシーブ酸化物の同族体が特許され、又は提出されており(特許出願の出願により)(下記表A参照)、それらは結晶構造の骨格中におけるアルミニウム及びリンの存在に基づくものである。これらのモレキュラーシーブはアルミノシリケートではないので、実際的にはゼオライトではなく多くのものが公知のゼオライトに比較して新規な結晶構造を有し、一方において他のものは位相幾何学的に或る種のゼオライトに匹敵する骨格構造を有する。

ここにゼオライトは、Amer. Mineral Soc. Spec. Paper (1963) .1. 281におけるJ. V. Smithによれば「ゼオライトは大きなイオンと水分子とにより占められているキヤビティを取り囲んでいる骨格構造を有するアルミノシリケートであり、該大きなイオンと水分子とは、その両方がかなりの運動の自由度を有し、イオン交換及び可逆脱水ができるものである。」[米国ワシントンD. C., American Chemical Society発行、J. Rabo著、Zeolite Chemistry and Catalysis. ASCモノグラフ171、1979年、第1章、第3頁(J. V. Smith) 参照]。

本明細書においては便宜上前記モレキュラーシーブを「非ゼオライト系モレキュラーシーブ」の同族体の一員として特徴づけており、該同族体は一般的に頭字語「NZMS」により表わす。或る種のNZMSを範囲内とする特許及び特許出願の表、ならびにそれらの主題事項についての記載を下記表Aに示す。これら新同族体の製造手順は本発明の実施に採用される。

本発明に対するこのNZMSの新同族体の重要性の故に、これらの物質の名称に関して第7回International Zeolite ConferenceのNew Development in Zeolite Science and Technology会報において公表され、Y. Murakami, A. Iijima及びJ. W. Wardにより編集されたAluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Tableの表題のFlanigenらの論文を引用することが適当である。

該物質は任意の与えられた構造のカチオン骨格部位に含有される元素を基準にして二元(2)、三元(3)、四元(4)五元(5)及び六元(6)の各組成物に分類される。標準化された $TO_2$ 式は組成物 $(E1_xAl_yP_z)_2O_2$ (式中E1は組み入れられた元素であり、x、y及びzは組成物中におけるそれぞれの元素のモル分率である)中の骨格元素の相対濃度を表わす。骨格組成を示す頭字語、例えばSAPO=  $(Si, Al, P)_2O_2$ 組成物を表1に示す。構造の型は組成物的な頭字語の後に続く整数によって示され、例えばSAPO-5は第五の型の構造を有する $(Si, Al, P)_2O_2$ 組成物である。構造の型の番号づけは独断的であり、従来文献に使用されている構造番号、例えばZMS-

(4)

7

5とは無関係であり、アルミノホスフェートをベースとするモレキュラーシーブにおいて見出される構造を確認するのみである。

表1. 骨格組成物に  
対する頭字語

TO <sub>2</sub> , T=	頭字語	TO <sub>2</sub> , T=	頭字語
Si, Al, P.	SAPO	Me, Al, P, Si	MeAPSO
		Fe, Al, P, Si	FAPSO
Me, Al, P	MeAPO	Mg, Al, P, Si	MAPSO
Fe, Al, P	EAPSO	Mn, Al, P, Si	MnAPSO
Mg, Al, P	MAPO	Co, Al, P, Si	CoAPSO
Mn, Al, P	MnAPO	Zn, Al, P, Si	ZAPSO
Co, Al, P	CoAPO	その他の元素	
Zn, Al, P	ZAPO	El, Al, P	ElAPO
		El, Al, P, Si	ElAPSO

上記命名法によって本発明の組成物の個々の相の製造法が特徴づけられる。例えば、もし相がSAPO-37の製造手順によって製造されるならば該相はSAPO-37として特徴づけられ；もし相がSAPO-31の製造手順によって製造されるならば該相はSAPO-31として特徴づけられ、以下同様である。

ゼオライト系モレキュラーシーブの相対酸度は希（2モル%）*n*-ブタン クラッキング中におけるそれらモレキュラーシーブの性能によって特徴づけられる。（RastelliらのThe Canadian Journal of Chemical Engineering 60、第44～49頁、1982年2月号参照）これはモレキュラーシーブのNZMS部類に対して真実である。（LokらのJournal of the American Chemical Society、1984年、106、第6092～6093頁参照）。本明細書及び特許請求の範囲においてモレキュラーシーブの酸性度について言及する場合、該酸性度の特徴づけは、上記Rastelliらによる前述の希*n*-ブタン クラッキング性能によって定められるように物質の*K<sub>A</sub>*に関する。広義に言えば酸性度は一般的に酸触媒による触媒反応における活性度を意味する。

表A及び前記Flanigenらの論文に記載されるモレキュラーシーブは他のモレキュラーシーブ類、特にゼオライト系モレキュラーシーブに見出されるものとは異なる独特の触媒的及び吸着剤的な能力を示す、それらモレキュラーシーブは広い範囲の活性を有する。大ていの場合に該モレキュラーシーブは熱的性質及び水熱的性質について非常に望ましく、かつすぐれた安定性を有する。

下記表Aの第8欄、第10～16行に記載の特許明細書の一つである米国特許第4,440,871号明細書は下記のように述べている：

SAPO組成物の合成に対して必須ではないけれど、一般的に反応混合物のかくはん又はその他の適度なかきまぜ及び／又は生成すべきSAPO種又は位相幾何学的に類似のアルミノホスフェート組成物もしくはアルミノシリケート

8

組成物による種づけ（Seeding）は結晶化手順を容易にすることがわかった。

下記表Aに引用される他の特許明細書及び特許出願明細書において類似の語句が見出される（表Aにおけるこの点に関する注釈を参照のこと）。表Aに引用される特許及び特許出願の各明細書における実施例が特に参照され、そこにおいては種づけが特に採用されている。表Aにおける多くの特許及び特許出願の各明細書が、モレキュラーシーブの製造におけるアルミニウム及び／又はリンの原料としてのアルミニウム含有モレキュラーシーブ及びリン含有モレキュラーシーブの使用を検討し、かつ開示している。複合物の形成、又は相が互に識別可能であり、かつ組成物に不均質である多組成的多相組成物の形成について言及した表Aの特許明細書及び特許出願明細書は一つもない。

1984年1月24日に特許された米国特許第4,427,577号明細書及び1984年11月13日に特許された米国特許第4,482,774号明細書は、「改質シリカと実質的に同一の結晶構造を有するシリカ中心核」を被覆している「結晶性改質シリカ」の「触媒組成物」及び該触媒を使用する「炭化水素転換」法について記載している。該シリカ中心核は、わずかに少数の酸部位のみを有し、すなわち被覆する改質シリカと対称的に殆んど触媒的に活性でないシリカ多形体（Polymorph）であることができる。「改質シリカ……はゼオライトであり」、かつ改質元素Al, B, Ga, Cr, Fe, V, Ti, Be, As, 又はそれらの組合せを含有する。好ましい改質シリカゼオライトはアルミノシリケート、ボロシリケート又はガロシリケートである。実施例の全構造物は中心核材料の結晶構造を示し、X線回折パターンはZSM-5の線の特徴を示した。該特許明細書には複合物の組成が不均質であることを示す分析は示されていなかった。該特許の特許権者は「得られた複合ゼオライト触媒は酸触媒による炭化水素転換において改質シリカゼオライト単独又はシリカ単独と比較して利点を示すことがわかった」ということを注釈している。米国特許第4,394,251号、及び同第4,394,362号明細書は同一の技術に関すと思われる。

米国特許第4,427,577号明細書は1種の結晶構造、すなわちZSM-5のX線回折パターンを有する複合物のみの製造法を示し、該特許組成物の製法及び範囲の限定された適用性を示唆した。このような示唆された限定は、中心核に対して好適であるか又は好適であることのできる当業界に公知の限定された入手可能なシリカ多形体にも基づく。すなわち、上記特許明細書によって実施されるような複合物の形成は、より大きい範囲の技術について予言することのできなかった比較的に狭い技術である。1968年2月13日に特許された米国特許第3,368,981号明細書は無定形支持体上への結晶性アルミノシリケートの析出について記載している。1969年9月23日に特許された米国特許第3,468,815号明細書においてはアルミナの

(5)

9

存在下に結晶性アルミノシリケートを形成し、該組合せを支持体上に提供している。1970年8月4日に特許された米国特許第3,523,092号明細書は不活性支持物質上への結晶性アルミノシリケートの析出に関する。該不活性支持物質は典型的には無定形構造である。1974年5月14日に特許された米国特許第3,810,845号は、例えば脱活したクラッキング用触媒上にアルミノシリケートを析出させることにより製造された担持されたゼオライト触媒に関する。

1980年5月20日に特許された米国特許第4,203,869号及び1978年5月9日に特許された米国特許第4,088,605号各明細書は外殻が同一結晶構造を有する「アルミニウムを含有しない $\text{SiO}_2$ の外殻を有する結晶性アルミノシリケートゼオライト」を特許請求し、かつアルミノシリケートの製造を開始し、次いで操作中にアルミニウムを見掛 (apparent) Al金属封鎖剤によって置き換えるか、又は除去し、そして内部中心核上に結晶成長を継続させることを記載している。内部の全体的結晶構造特性が形成されたと主張されている。1980年9月16日に特許された米国特許第4,222,896号及び1980年10月14日に特許された米国特許第4,428,036号各明細書は無定形マグネシア-アルミナ-アルミニウムリン酸塩マトリクス中にゼオライトを複合させている。1984年6月12日に特許された米国特許第4,454,241号明細書は触媒を含有し、部分的にカチオン交換され、か焼されたゼオライトのリン酸二水素アニオン又は亜リン酸二水素アニオンによる処理を開示している。リンが触媒と複合していると主張しているけれど、その意味について何も述べていない。

1986年8月12日に特許された米国特許第4,605,637号明細書はZMS-5のようなゼオライトと $\text{AlPO}_4$ -5のような $\text{AlPO}_4$ との密な微粒混合物を製造し、該混合物を水熱処理に供している。該処理によって該混合物はより一層触媒的に活性になった。1985年4月17日に出願したヨーロッパ特許公告0161818号明細書は $\text{AlPO}_4$ -5とシリカを含有する苛性溶液とを混合し、次いでか焼することを記載している。該特許出願明細書はリン酸アルミニウム格子構造中に金属酸化物を直接に混入することを理論づけている。

1985年4月23日出願の米国特許第4,512,875号明細書は或る種の炭素水素破砕化合物 (carbon hydrogen fragmentation compound) を含有する原油供給物を転化させるための炭化水素クラッキング操作に対する慣用のゼオライト触媒と組み合わせた非ゼオライト $\text{AlPO}_4$ 、シリカライト (silicalite) 及びSAPOの使用を記載している。

1984年11月27日出願の同時係属米国特許出願通番675,283号明細書は原油供給原料をクラッキングするための触媒としてのSAPOモレキュラーシーブの使用に関する。1984年11月27日出願の同時係属米国特許出願通番675,279号明細書は枝分れオレフィン対直鎖オレフィンの比、及びイソパラフィン対ノルマルパラフィンの比を増加さ

10

せることによりガソリンのオクタン価を高めるための触媒としてのゼオライト系アルミノシリケートモレキュラーシーブと組み合わせたSAPOモレキュラーシーブの混合物の使用に関する。1984年12月18日出願の同時係属米国特許出願通番682,946号明細書はSAPOモレキュラーシーブと、水素化触媒と、随意には1種又はそれ以上の伝統的な水素化分解用触媒との混合物の使用について記載している。上記伝統的な水素化分解用触媒に包含されるものは慣用のゼオライト系アルミノシリケートである。

1984年12月18日出願の同時係属米国特許出願通番683,246号明細書は接触脱ろう (catalytic dewaxing) 法及び水素化脱ろう (hydrodewaxing) 法に関し、かつSAPOモレキュラーシーブ触媒と混合されたゼオライト系アルミノシリケートを含有する伝統的な脱臘触媒を使用している。これら同時係属出願明細書の混合触媒は伝統的なゼオライト触媒に優る利点を与える。

#### 発明の要約

本発明は、複合物の相として異種の無機微孔性結晶組成物、好ましくはモレキュラーシーブ組成物を包含して成り、この場合少なくとも一つの相は別の相の存在下に結晶の成長と共に成長するものであり、ここに

(a) 異なる相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し、

(b) 少なくとも1相は触媒骨組構造の一部としてリン及びアルミニウムを含有し、そして

(c) 複合物は該複合物中のもう一つの相に対して一つの相の組成における明瞭な組成物不均質性を示す。

発明は複合物の相として、異種の無機微孔結晶複合物、好ましくはモレキュラーシーブ組成物の少なくとも50重量%更に好ましくは少なくとも75重量%、最も好ましくは少なくとも95重量%最も望ましくは (及び通常には) 100重量%を含有する微粒組成物に関し、この場合少なくとも一つの相は別の相の存在下に結晶の成長により成長するものであり、ここに

(a) 異なる相は隣接しており、かつ通常の結晶骨組構造を有し、

(b) 少なくとも1相は結晶骨組構造の一部としてリン及びアルミニウムを含有し、そして

(c) 複合物はもう一つの相に対して一つの相の組成物における明瞭な組成的不均質性を示し;

該組成物の残りは、該複合物の製造から誘導されるものとして、該複合物の1個又はそれ以上の相の組成物及び骨組構造を有するものであるモレキュラーシーブから全体的に製造される独立した粒子を包含して成る。

本発明はもう一つの面において、複合物の相として異種の無機微孔結晶組成物、好ましくはモレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも一相は上面に外相として別の相が析出しているか、又は同時に形成された多相 (微分結晶 (differential crystallization) によるような) が存在する析出基材を包含し、ここに

(6)

11

(a) 異なる相は隣接しており、且つ通常の結晶骨組構造を有し、

(b) 少なくとも1相は結晶骨組構造の一部としてリン及びアルミニウムを含有し、そして

(c) 析出基材又は同時に形成されて析出基材を形成する相の一つは該複合物を形成する相の全重量の少なくとも約20重量%を含有する。

また本発明は多相組成物の製造方法にも関し、該多相の少なくとも2相は異種の無機結晶組成物、好ましくはモレキュラーシーブ組成物であつて隣接して整列し、かつ共通の結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有するものである。これらの方法は(a)類似の結晶位相幾何学を有するもう一つの上記の相の結晶を包含する析出基材の存在下に結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する一つの上記層を構成する結晶構造の成長、(b)結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有するもう一つの上記相と類似の位相幾何学を有する結晶を包含する析出基材の存在下に一つの上記の相を構成する結晶構造の成長、又は(c)結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する一つの上記相を構成する類似の位相幾何学を有する結晶の同時成長(微分結晶によるような)によつて一つの相は別の相に対する析出基材を構成する。ここに(a)、(b)及び(c)のそれぞれの場合、析出基材は相の全重量の少なくとも約20重量%の量において存在する。複合物の結晶構造の成長は、微粒組成物が得られ、該組成物は少なくとも約50重量%、更に好ましくは少なくとも75重量%、最も好ましくは少なくとも95重量%、そして最も望ましくは(及び通常には)100%の多組成多相複合物を含有し、そしてすべての残余分は粒子であり、それらの粒子のそれぞれは複合物の相を構成するモレキュラーシーブにより全体的に製造される。

本発明の複合物は先行技術の処方及び手順を使用して複合物の種々の相を形成させるけれど、このようなことは各相が当業界に公知の組成物と等価の組成物の相であることを示すものではない。本発明の複合物から製造される触媒の独特の活性の故に、相を複合化する作用がそれらの組成を若干変化させ、したがつて各相が新規な組成物を構成することと思われる。該複合物の組成は公知組成物の凝集物又は混合物ではない。このことは相の組成物及び構造が先行技術の範囲外であるというのではない。相の結晶構造ではなく組成は先行技術において例証される特定の組成に関して新規であると思われる。

したがつて本発明の種々の相及び複合物は当業界における新規な組成的改良を構成する。

#### 発明の詳細

複合物を構成する個々のモレキュラーシーブを製造するための当業界に公知の手順の組合せから誘導される本発明の複合物は下記の利点の一つ又はそれ以上を有するこ

12

とができる：

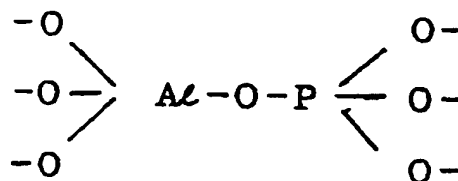
- ・より大きな吸着剤及び触媒的選択性
- ・より大きな吸着剤及び触媒活性
- ・より優れた熱的及び水熱的安定性
- ・水熱処理を行うための長期露出後の活性の、より優れた保持
- ・触媒反応中の煮沸に対する増大された安定性
- ・より低い原料費
- ・有意のコスト/性能利点。

10 本発明の複合物は単独で使用された場合に該複合物を構成する個々の成分から誘導されることのできるものよりもより大きな利点を提供する。このようなことが問題でないならば複合物を製造する理由はない。なぜならば複合物の製造により実質的製造コストが増加するからである。本発明を考察する最も実際的方法において、本発明の複合物は、製造コストがその使用を妨げない限り単独又は混合物の状態における該複合物の任意の成分よりもより大きな利益を与えなければならない。

20 本発明は表Aにおいて種類を特徴づけたモレキュラーシーブが表Aのモレキュラーシーブを含めて、別の構造的に融和性の無機物質と積分格子会合(integral lattice association)している複合物に関する。

ここに本発明の複合物の積分格子会合(すなわちエピタキシャル配列)は該複合物を構成する相間の直接的化学的結合を包含すると思われる。

30 本発明の複合物は実質的に単一の微孔結晶構造である。該複合物は無定形又は異種の結晶物質と更に複合することができ、かつこのようなものもまた本発明の一部であるけれど該微孔性結晶複合物は、「結晶性」の用語が当業界に理解されているように、そして更に下記で論ずるように「結晶性」であり、かつ一体化された結晶構造を構成する。本発明の結晶複合物は多相を包含し、該相の少なくとも1相は問題の相の結晶骨組構造の一部としてのアルミニウム及びリンを含有するNZMSである。このことは組成の見地から該相の結晶骨組中に単位構造



が存在し得ることを意味する。

本発明のもう一つの見地から複合物の種々の相は、相の結晶構造が、たとえ複合物が不均質化学組成を有するとしても通常の単一結晶構造を生ずるように、別の相から一つの結晶相の成長により互に積分的に結合していることがわかる。相は別の相から結晶学的に区別が困難である。上記のように複合物の相は互に積分格子会合状態にある。相は互に直接化学結合により結合していると思われる。本発明の複合物の相は、該相の結晶学的特徴づ

(7)

13

け、及び本発明の複合物における相のエピタキシャル関係を満足させることのできない、第三成分により生じた接着力によつて互に結合している簡単なブレンド又は物理的混合物ではない。最も好ましい実施態様において本発明の複合物は外殻によつて包まれている核粒子を包含し、この場合核及び外殻は互に接近して整列している異相を構成し、しかもそれらの骨組構造は材料結晶学用語において同一である。

結晶モレキュラーシープはゼオライト製又は多様なNZMS製のいずれであつても平均断面積において約0.1ミクロン ( $0.4 \times 10^{-5}$ インチ) から約75ミクロン (0.003インチ) まで、通常には0.1~10ミクロンの間の範囲にわたる小結晶として形成される。任意の特定のモレキュラーシープに対する粒径の範囲は平均断面積において約10ミクロンである。結晶モレキュラーシープは球状ではなく、大部分の結晶の種類において規則型構造から不規則型構造までの範囲にわたることができる。多くの場合に結晶のアグロメレーションの部分として形成される。

生成される結晶構造と共通の結晶構造を有する種づけ (seeding) 化合物をモレキュラーシープ触媒を成長させるために、成分のゲル中に混入することによりモレキュラーシープを製造することは当業界に周知である。典型的には種の量は該モレキュラーシープの無機酸化物成分の10重量%までの範囲にわたる (例えば米国特許第4,440,871号明細書の実施例51及び53参照)。このような場合、次のことがわかる：

- ・種子 (seed) は構造の特有の特色として特徴づけられない。
- ・種づけ (seeding) 技術によって製造された組成物の特徴づけは該種子触媒の性質寄与をなんら示していない。
- ・種づけ技術は典型的には結晶の形成を容易にするためと示されている。

種子触媒はゲルの濃度によって圧倒されるので最終のモレキュラーシープは種子の使用によって性質が影響されないと推測される。該種子組成物は本発明の複合物の多数の有用な (そして或る場合には独特な) 性質を有するとは思われない。

そのほか、多数の参考文献が、アルミニウム及びリンを含有するモレキュラーシープの製造に当って、リン又はアルミニウムの好適な原料として、結晶性構造又は無定形構造のいずれかとしてのアルミノシリケートの使用について述べている。得られた組成物は均質構造であり、この場合アルミノホスフェート試薬の熟成は十分に達成されていると思われるということの見地から、種子として作用するもの、又は生成したモレキュラーシープの性質に強く影響するもののいずれも存在しないということが推測される。

種づけの能力を有するアルミノホスフェートがゲル中に溶解して、NZMS型のモレキュラーシープを製造するため

14

のアルミニウム及びリンの原料となることができるというこの、この認識により、多量の種子が溶解してNZMS組成物に対して試薬を供給することができるので、少量の種子により種づけの多くを達成することができるということが立証される。種づけの利益が種子の微粒形状の保持に関係するということは立証されていない。種づけ及び試薬としてアルミノホスフェートの使用についての開示を下記表Aに引用される特許明細書に見出すことができる。

- 10 種づけにはモレキュラーシープの製造のコストを高くする。種づけは結晶の核化における誘導期間を短縮し、これはコストを減縮させるけれど、製造工程が同様な核化誘導期間を有する、該種子の製造コストは前記利点より有意に重要である。したがって種づけは典型的には、或る種のモレキュラーシープの製造を容易にするための実験的手段である。種づけはモレキュラーシープの製造に対するコストを増加させるので、典型的には該種子はモレキュラーシープの最終固形物含量の小部分を表わす。モレキュラーシープの「固形物含量」の用語はか焼シープへの前駆物質のか焼後に残留する無機酸化物を表わす。種づけは製造のゲル段階における核化に効果がある。核化がどのように作用するかは完全に理解されていない。しかしながら、種づけは種子の少量を使用して行なわれるので、しかも種子表面の若干量はゲル触媒により溶解されるので、種づけされた粒子における種子の最終部分は、種づけに使用された粒子の指示部分よりも有意に少ない。種子は生成物利益ではなく操作利益に寄与する。

- 30 先行技術による、もう一つのモレキュラーシープの生成のための種子としてのモレキュラーシープの使用は同一組成を有するけれど上記種子を使用することなく製造されたモレキュラーシープから区別することが可能であるとして特徴づけられない生成物を生成することに注目することは重要である。

- 40 触媒又は吸着剤としてのNZMSの多くの利点は該シープ粒子の外表面部分 (外被) において達成される。NZMSが、副生物を生成する不可逆二次反応が生ずる化学反応における触媒として使用される場合に多くの一次反応が外側の外被に生じ、多くの二次反応がモレキュラーシープ粒子の中心核領域において生ずる。この現象は大きな程度において、モレキュラーシープ粒子の中心核を通る吸着質の該吸着質と触媒との接触を増加する、くねり分散の結果であると思われる。この活性触媒相とのエクストラ (extra) 接触は望ましくない二次反応が促進される結果をもたらす。

- 50 化学反応の効率又は選択性は、不可逆な (反応に関連して) 二次反応生成物の生成を回避し、又は最小化しつつ一次反応生成物を生成させる触媒の能力によって測定される。これに関連して二次反応生成物は反応の、望ましくない副生物と思われることを評価すべきである。本発



(8)

15

明は有害な二次反応を最小化しつつ、一次反応生成物に対する高められた効率、又は選択率を達成するNZMS触媒を提供することを目的とする。

本発明は異なる部分における粒子内の吸着度又は触媒活性及び／又は選択性において差異を有する吸着剤微粒複合物組成物を提供する。これは複合物の相組成の選択及び複合物構造内におけるそれら相の配置の性質の選択により達成される。もしも複合物の核が、それを取り巻く層又は相よりも低活性である相から構成されているならば核に対する反応物の曲りくねった分散の反応生成物は、全粒子が周囲層の組成物で構成されている場合よりも、より少ない二次反応生成物をもたらすであろう。すなわち、より高い選択性が得られるのである。

本発明は多組成多相複合物内に、種々の相の組成的不均質性が維持されるに十分な量の相の使用に関する。別の相に対する析出基材として1相を使用する場合、析出基材は複合物内の明瞭な相としての、その同一性を維持するような量において最終複合物中に存在しなくてはならない。すなわち、複合物は、互に構造的に不均質性であるけれど互に位相的に融和性である相から構成されることが明らかである。このことは本発明を特徴づけるに当って、析出基材は組成物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%を構成するということを示すと思われる。換言すれば「少なくとも約20重量%」の用語は複合物中に存在する基材の量は複合物のその他の相に関して別個の、かつ明瞭に区別される不均質な組成的同一性を有するのに十分であることを意味する。

複合物中における他の相上への1相の析出の性質は別の相の表面の直上における相の層の析出であると思われる。このような表現において本明細書では析出される層を外層と称し、析出表面を提供する基材相を「析出基材」と称する。この用語は複合物中に2以上の相が存在しても適用される。

また本発明は

(A) 複合物の相として異なる無機結晶モレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長により成長するものである多組成多相複合物であつて、ここに

(a) 該異なる相は互に隣接して整列し、しかも共通結晶骨組構造を有し；

(b) 少なくとも1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 複合物は該複合物内の別の相に対する1相の明瞭に区別される組成的不均質性を示す、ものである多組成多相複合物；及び

(B) 該多組成多相複合物(A)と隣接的に整列せず、しかも共通の結晶骨組構造を共にしないけれど、該多組成多相複合物(A)と結合している無機結晶組成物、又は

(C) 多組成多相複合物(A)と結合している無定形組

16

成物、

を含有して成る不均質混合物をも包含する。

本発明の複合物は、該複合物を製造するに当って使用される相のそれぞれの組成及び構造を実質的に有するモレキュラーシーブに対して、又はそのようなモレキュラーシーブの物理的混合物に対して提案された種々の用途に対する吸着剤及び触媒として典型的にすぐれている。それら複合物は与えられた物質を吸着すること、又は与えられた反応に対して触媒作用することについて、それらの個々の相の片方又はそれらの個々の相の片方の物理的混合物よりも通常にはより一層活性であり、かつ選択性である。特に、本発明の触媒は、それらの触媒性能において、相のいずれか1相のみを含有する、比較可能な触媒よりも少なくともより一層選択であるか、又はより一層活性である。これは析出基材を包含する相が、複合物を構成する相の全重量の少なくとも約50重量%に等しい場合に真実である。

本発明のモレキュラーシーブ複合物は、該複合物を構成するに当って使用される相のそれぞれの組成及び構造を実質的に有するモレキュラーシーブに対し、数個又は多数の点において優れていることが注目される。性能における、この相乗作用により成分相によつて与えられる利点を利用することができる。通常には成分相は他の成分相の同一性質に対してすぐれた性質を有する。本発明の複合物の場合、成分相の支配的な官能性は大きい場合において複合物の支配的な官能性として支配的である。多くの場合、特に重量対重量基準において比較した場合に問題の複合物の性質は支配的な官能性を有するモレキュラーシーブ構造によつて示される性質よりもより一層好ましくさえもある。しかしながら、相乗的事態が典型的な場合であることが期待されるけれど、この相乗作用が行われない場合があることを予想することができる。

本発明の複合物は慣用のNZMS<sub>5</sub>にまさる利点を生ずる相間における性能(複合物の触媒的活性又は吸収剤活性、選択率又は効率、生成物収率、コスト効果、など)において差異を有する。この性能の差異は複合物の吸収性又は触媒特性、及び該複合物の1相は吸収剤又は触媒として、単独で、しかも複合物の成分としてではなく存在する場合の該複合物の相の最大の活性よりも、より大きな吸収剤又は触媒としての活性を与える。そのことは本発明の複合物が、複合物構造と無関係に存在する、複合物における相を包含する任意の組成及び構造の、比較し得る性能よりもより大きな、相中に潜在する性能を有することを意味する。

上述の性能ファクターは典型的には吸収剤又は触媒としての複合物の主要機能に関する。このことは下記により説明することができる:SAPO-11及びAlPO<sub>4</sub>-11(SAPO-11は外層であり、AlPO<sub>4</sub>-11は析出基材である)の複合物の相の性能特性は下記に特定の記載されるように複合物の活性がFCC法におけるオクタン伝爆触媒としてよ

(9)

17

り一層活性である場合に立証される。このことは複合物を、活性又は選択性における差異に対するFCC試験において、比較可能な触媒構造におけるSAP0-11自体及びAlPO<sub>4</sub>-11に対して比較することにより定めることができる。優れた性能に対する要求は本発明の複合物に対するすべての単独使用についてのみ存在する。この優れた性能が、なにかの点において欠けている場合、一般的にそれは複合物構造における相の一つが過多であつて、その相が予期される強められた性能を達成しないことを意味する。典型的に、このことは複合物の外層が複合物組成の実質的にすべてを、80重量%以上のように包含する場合に生ずる。

特に本発明の複合物モレキュラーシーブは：複合物を構成する個々のモレキュラーシーブに関して優れている極めて活性かつ選択性の酸化触媒；迅速な吸着及び脱着における多くの化学薬品の選択的吸着；独特のガソリン選択（FCC）触媒；オクタン伝爆触媒添加物、特に活性なオレフィンオリゴマー化触媒；改良バイメタル触媒；改良フリーデルクラフツ触媒；高度に選択性の遊離基触媒；活性なキシレン異性化触媒；高度に選択性の縮合反応触媒；減少されたホットスポットテイング（hot spotting）を有する酸化触媒；長寿命流動床触媒；低コーキングFCC触媒；などを提供する。

本発明は多組成多相微孔質モレキュラーシーブの使用を包含し、この場合に少なくとも1相は式：



〔式中、Qは電荷nを有する骨組酸化物単位▲QO<sup>n</sup>2▼

（式中nは-3、-2、-1、0又は+1である）として存在する少なくとも1種の元素を表わし；Rは結晶内細孔系上に存在する少なくとも1種の有機テンプレート剤を表わし；mは（Q<sub>w</sub>Al<sub>x</sub>PySi<sub>z</sub>）<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の1モル当たり存在するRのモル量を表わし；そしてw、x、y及びzは骨組酸化物単位として存在する▲QO<sup>n</sup>2▼、▲Al<sup>-2</sup>▼、▲PO<sup>+2</sup>▼、SiO<sub>2</sub>のモル分率をそれぞれ表わす〕により示される無水物基準の実験的化学組成に包含されるモレキュラーシーブを包含する。Qは四面体酸化物構造における約1.51 Åと約2.06 Åとの間の平均T-O間隔を有する元素として特徴づけられる。Qは約125キロカロリー/g原子と約310キロカロリー/g原子との間のカチオン電気陰性度を有し、かつQは298°K（EL及びMの特徴づけについての前記EPC特許出願第0159624号明細書第8a、8b及び8c頁における論議参照。これらは本明細書において使用されるQと等価である。）において約59キロカロリー/g原子より大きいQ-O結合解離エネルギーを有する結晶三元酸化物構造における安定なQ-O-P、Q-O-Al又はQ-O-Q結合を形成することができ；そして前記モル分率は下記の限定組成値又は組成点内にある：

wは0～98モル%に等しく；

yは1～99モル%に等しく；

xは1～99モル%に等しく；そして

18

zは0～98モル%に等しい。

式（I）のQAPS0モレキュラーシーブのQは骨組四面体酸化物を形成し得る少なくとも1種の元素を表わすものとして定義することができ、しかもヒ素、ベリリウム、ホウ素、クロム、コバルト、ガリウム、ゲルマニウム、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、チタン、バナジウム、及びZnの元素のうちの1種であることができる。本発明はQを表わすものとして元素の組合せを意図し、かつ上記組合せがQAPS0の構造中に存在する程度まで、それらは1～99%の範囲におけるQ成分のモル分率において存在することができる。式（I）はQ及びSiの不存在をも意図することに注意すべきである。このような場合において作用構造（operative structure）は上記に論じたようにAlPO<sub>4</sub>である。zが正の値を有する場合は該作用構造は上記に論じたようにSAP0である。すなわち用語QAPS0は元素Q及びS（実際にはSi）が存在することを必然的に表わすものではない。Qが多種の元素である場合は、存在する元素がここに意図される程度まで、該作用構造はここに論ずるようELAPSO又はELAPO又はMeAPO又はMeAPSOである。しかしながら、QAPS0類のモレキュラーシーブが発生され、この場合Qが別の元素又は元素類であろうという予想において、本発明の実施に対する適当なモレキュラーシーブとして上記を包含することを意図するものである。

QAPS0組成物及び構造の説明は下記表Aに説明した特許及び特許出願の明細書及びFlange等による上掲「アルミノホスフェート モレキュラーシーブ及び周期律表」と題する文献に記載された種々の組成物及び構造である。表E

30 特許または特許出願番号 米国特許4,567,029号

特許または特許出願の対象

MeAPO類はMO<sub>2</sub><sup>-2</sup>、AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>およびPO<sub>2</sub><sup>+</sup>の四面体単位の三次元微孔骨組構造を有し、式

mR: (M<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>〔式中、Rはその結晶内細孔系に存在する少なくとも一種類の有機鋳型剤を示し、mは代表的には0～0.3の値をとり、（M<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>P<sub>z</sub>）<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の1モル当たり存在するRのモル数を表わし、Mはマグネシウム、マンガン、亜鉛またはコバルトを示し、x、yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するM、アルミニウムおよびリンのモル分率を表わす。〕によって表わされた無水基準の実験化学組成を有する結晶質金属アルミノフォフェートである。前記モル分率は、この特許の図面の第1図の点ABCおよびDによって規定された四角形の組成領域中に入るような値である。

この特許は、第6欄において、アルミノフォスフェート類のリン源（26～28行）およびアルミニウム源（38～40行）としての利用、ならびに所望のモレキュラーシーブの結晶化助剤として種晶を利用すること（59～63行）を記載している。実施例85はMnAPO-36製造用種晶としてMnAPO-36を使用することを示している。MnAPO-36の化学

(10)

19

組成はマグネシウムが少しでも存在することを示してはいない。

特許または特許出願番号 米国特許4,440,871号

特許または特許出願の対象

SAPO系モレキュラーシーブは一般的な種類の微孔結晶質シリコアルミノフォスフェート類である。細孔は約3 Åを越える呼称径を有する。「実質的な実験式」は $mR: (Si_xAl_yP_z)_2O_2$ であり、式中、Rはその結晶内細孔系に存在する少なくとも一種のテンプレート剤（有機鋳型剤）を示し、mは代表的には0~0.3の値をとり、 $(Si_xAl_yP_z)_2O_2$ の1モル当たり存在するRのモル数を表わし、x,yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するケイ素、アルミニウムおよびリンのモル分率を表わす。これらのモル分率はこの特許の図面の第1図の3成分系図の点A,B,C,D及びEによって規定された五角形の組成領域、好ましくは、この特許の図面の第2図の点a,b,c,dおよびeによって規定された五角形の組成領域中に入るような値である。SAPO系モレキュラーシーブはこの特許の表I, III, V, VII, IX, XI, XIII, XV, XVII, XIX, XXI, XXIIIおよびXXVのいずれかの一表に記載されたd-間隔を少なくとも有する特徴的なX線粉末回折パターンを有する。さらに、この特許の合成されたままの結晶質シリコアルミノフォスフェート類をそのような合成の結果として結晶内細孔系中に存在する有機鋳型剤の少なくとも一部を除去するのに十分な温度でか（煨）焼することも出来る。これらのシリコアルミノフォスフェート類は、この特許中で、「SAPO」または「SAPO-n」（nは、その製造がこの特許中に記載されているような特定のSAPOを示す整数である）として総称されている。

この特許はSAPO類を生成するために種晶を用いることを第8欄、12~16行において言及している。この技術は実施例22, 51および53に記載されている。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600,312号

（対応ヨーロッパ出願は出願公開番号0159624を以って公開。）

特許または特許出願の対象

ELAPSO系モレキュラーシーブはその骨組構造中に $EL_2O_2^n$ ,  $AlO_2^-$ ,  $PO_2^+$ および $SiO_2$ 単位を有し、式 $mR: (EL_wAl_xPySi_z)_2O_2$  [式中、ELは電荷n（但しnは-3、-2、-1、0または+1をとりうる）を有する骨格オキシド単位 $EL_2O_2^n$ として存在する少なくとも一種の元素を表わし、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは $(EL_wAl_xPySi_z)_2O_2$ の1モル当たり存在するRのモル数を示し、0~約0.3の値をとり、w,x,yおよびzはそれぞれ骨格オキシド単位として存在する $EL_2O_2^n$ ,  $AlO_2^-$ ,  $PO_2^+$ および $SiO_2$ のモル分率を表わす] で表わされる無水基準の実験化学組成を有する。ELは（a）四面体オキシド構造中で約1.51 Å~約2.06 Åの平均T-O距離、（b）約125kcal/グラム原子~約310kcal/グラム原子の陽イオン電気陰性度、および

20

（c）298°Kにおいて約59kcal/グラム原子を越えるm-O結合解離エネルギーを有する結晶型3次元オキシド構造において安定なM-O-P, M-O-AlまたはM-O-M結合を形成する能力を有する元素として特徴づけられる。w,x,yおよびzはそれぞれ骨格オキシドとして存在するEL, アルミニウム, リンおよびケイ素を示す。

ELは、骨格四面体オキシドを形成することの出来る少なくとも一種の元素を表わし、好ましくは、砒素、ベリリウム、硼素、クロム、コバルト、ガリウム、ゲルマニウム、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、チタン、および亜鉛から成る群より選択され、w,x,yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するEL, アルミニウム、リンおよびシリコンを表わす。

ヨーロッパ公開公報は16ページにおいて、リンおよびアルミニウム源として結晶質および非晶質アルミノシリケートを使用すること、ならびに17ページにおいて反応混合物をスィーディング（播種）することを記載している。実施例11A, 12A, 93A-103A, 5B, 6B, 55B, 58B, 59B, 50D-56D, 59D-62Dおよび12F~15Fは種晶の使用を開示している。

特許または特許出願番号 米国特許4,500,651号（特許日1985年2月19日）

特許または特許出願の対象

TAPO系モレキュラーシーブは、無水基準で $mR: (Ti_xAl_yP_z)_2O_2$  [式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは $(Ti_xAl_yP_z)_2O_2$ の1モル当たり存在するRのモル数を示し、0~5.0の値をとり、どこの場合においても、最大値は前記鋳型剤の分子の大きさとその特定のチタン系モレキュラーシーブの細孔系中の利用可能な空孔容積に依存し、x,yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するチタン、アルミニウムおよびリンのモル分率を示す。] で表わされる単位実験式を有する $TiO_2$ ,  $AlO_2$ および $PO_2$ の3次元微孔結晶質骨格構造から成るものである。

これらのTAPO系モレキュラーシーブは、一般に、4.6トルおよび約24℃における結晶内水吸着力が約3.0重量%であることも特徴とする。加水状態及び脱水状態の両方において同じ必須骨格移相幾何（the same essential framework topology）を保持しながら、水の吸着が完全に可逆的であることが観察されている。この米国特許はリンおよびアルミニウム源として結晶質・非晶質アルミノフォスフェートを用いることを第8欄、65~68行および第9欄、15~18行において開示している。第6欄、1~5行において、播種が結晶化工程を容易なものにするに記載されている。比較例44は非晶質 $TiO_2$ と95重量%  $AlPO_4$ -18の組成物を記載しているが、その組成物がどのように作成されたかについては記載がない。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600,179号

（対応ヨーロッパ出願は公開番号0161488を以って公開）

(11)

21

特許または特許出願の対象

TiAPSO系モレキュラーシーブは式mR:  $(\text{Ti}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$ 

〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは  $(\text{Ti}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  1モル当り存在するRのモル数を示し、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するチタン、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表わし、それぞれ少なくとも0.1の値を有する。〕で表された無水基準実験化学組成を有する  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^+$  および  $\text{SiO}_2$  四面体オキシド単位の3次元微孔骨格構造を有する。モル分率w, x, yおよびzは一般に本出願の第1図の3成分系図に関して定められる。

公開公報は結晶質又は非晶質アルミノシリケートをリンおよびアルミニウム源として用いることを13ページにおいて記載し、反応混合物をスィーディングすることによって結晶化の作業が容易になることを14ページで指摘している。

特許または特許出願番号 米国特許4,554,143号 (特許日:1985年11月19日)

特許または特許出願の対象

フェロアルミノフォスフェート類 (FAPO類) が、本明細書の一部1成すものとして引用した米国特許4,554,143中に開示されており、それらは  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{FeO}_2$  および  $\text{PO}_2^+$  の四面体単位の3次元微孔結晶質骨格構造を有し、無水基準で、mR:  $(\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{P}_z)_2\text{O}_2$  〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の鋳型剤を表わし、mは  $(\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{P}_z)_2\text{O}_2$  1モル当り存在するRのモル数を示し、0～0.3の値をとり、どの場合においても、その最大値は前記鋳型剤の分子の大きさと対応する特定のフェロアルミノフォスフェートの細孔系中の利用可能な空孔容積とに依存し、x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在する鉄、アルミニウムおよびリンのモル分率を表わす。〕の必須実験化学組成を有する。合成された場合、上記式中のmの最小値は0.02である。

$\text{FeO}_2$  構造単位の鉄は2価または3価のイオン価状態をとりうるが、これは専ら合成ゲル中の鉄源によって決まってくる。従って、構造中の  $\text{FeO}_2$  四面体は-1または-2の合計分を持つことが出来る。

この特許は、第5欄、43～45行および54～56行において、結晶・非晶質アルミノシリケートがリンおよびアルミニウム源として使用可能であることを示し、第6欄、1～5行で、反応混合物のスィーディングが結晶化作業を容易にすることを記載している。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600,173号 (対応ヨーロッパ出願は公開番号0161491を以って公開。)

特許または特許出願の対象

FeAPSO系モレキュラーシーブは、無水基準で、式mR:  $(\text{Fe}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは  $\text{Fe}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z$  の1モル当り存在するRのモル数を表わし、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在する鉄、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表わし、好ましくはそれぞれ0.1以上の値をとる。〕で表された実験化学組成を持つ。ヨーロッパ公開

22

$\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  の1モル当り存在するRのモル数を示し、0～約0.3の値をとり、どの場合においても、その最大値は前記鋳型剤の分子の大きさと対応する特定のモレキュラーシーブの細孔系中の利用可能な空孔容積とに依存し、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在する鉄、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表わす。〕の単位実験式を有する、 $\text{FeO}_2^{-2}$  (および/または  $\text{FeO}_2$ ) ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^+$  および  $\text{SiO}_2$  四面体オキシド単位の3次元微孔結晶質骨格構造を有する。ヨーロッパ公開公報は結晶化作業を容易にするために反応混合物をスィーディングすることを12ページにおいて記載している。18ページで、モレキュラーシーブを作成する際に結晶質・非晶質アルミノフォスフェート類をリンおよびアルミニウム源として利用することも前記ヨーロッパ公開公報は記載している。

特許または特許出願番号 アメリカ出願番号600,170号 (対応ヨーロッパ出願は公開番号0158975を以って公開)

特許または特許出願の対象

1984年4月13日出願の米国特許出願番号600,170のZnAPS系モレキュラーシーブは、無水基準で、式mR:  $(\text{Zn}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは  $(\text{Zn}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  の1モル当り存在するRのモル数を示し、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在する亜鉛、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表し、それぞれ少なくとも0.01の値をとる。〕を有する、 $\text{ZnO}_2^{-2}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^+$  および  $\text{SiO}_2$  の骨格構造から成っている。

ヨーロッパ公開公報は13ページにおいて結晶質または非晶質アルミノフォスフェートがリンまたはアルミニウム源として使用可能であることを開示し、14ページにおいて、前記結晶で反応混合物をスィーディングすることにより結晶化作業が容易になることを示している。実施例12～15はスィーディング法を用いたと記載されている。特許または特許出願番号 米国特許出願番号600,180号 (対応ヨーロッパ出願は公開番号0158348を以って公開)

特許または特許出願の対象

MgAPSO系モレキュラーシーブは  $\text{MgO}_2^{-2}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2^+$  および  $\text{SiO}_2$  四面体オキシド単位の3次元微孔骨格構造を有し、無水基準で、式mR:  $(\text{Mg}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種の有機鋳型剤を示し、mは  $(\text{Mg}_w\text{Al}_x\text{PySi}_z)_2\text{O}_2$  の1モル当り存在するRのモル数を表わし、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するマグネシウム、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表わし、好ましくはそれぞれ0.1以上の値をとる。〕で表された実験化学組成を持つ。ヨーロッパ公開公報はスィーディングによって製品を得ることを14ペー

(12)

23

ジならびに実施例5, 6, 55, 58および59において示している。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600, 175号  
(対応ヨーロッパ出願は公開番号0161490を以って公開)

特許または特許出願の対象

1984年4月13日出願の米国特許出願番号600175のMnAPSO系モレキュラーシーブは、無水基準で、式 $mR: (M_n Al_x P_y Si_z) O_2$ 〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の有機鋳型剤を示し、mは $(M_n Al_x P_y Si_z) O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を表わして、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するマンガン、アルミニウム、リンおよびケイ素元素のモル分率を示す〕によって表わされた実験化学組成を有する、 $MnO_2^{-2}$ ,  $AlO_2^{-}$ ,  $PO_4^{+}$ および $SiO_2$ の四面体単位の骨格構造を有する。ヨーロッパ公開公報は13ページにおいて結晶質または非晶質アルミノフォスフェートをリンまたはアルミニウム源として用いることを記載し、14ページにおいて、結晶化作業を容易にするために前記結晶を用いることを特徴として述べている。実施例54～56および59～62はそのような結晶がMnAPSO系製品の製造において使用されたことを記載している。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600, 174号  
(対応ヨーロッパ出願は公開番号0161489を以って公開)

特許または特許出願の対象

1984年4月13日出願のアメリカ特許出願番号600, 174のCoAPSO系モレキュラーシーブは $CoO_2^{-2}$ ,  $AlO_2^{-}$ ,  $PO_2^{+}$ および $SiO_2$ 四面体単位の3次元微孔格構造を有し、無水基準で、式 $mR: (Co_w Al_x P_y Si_z) O_2$ 〔式中、Rはその結晶内細孔系中って公に存在する少なくとも一種類の有機型剤を表わし、mは $(Co_w Al_x P_y Si_z) O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示し、0～約0.3の値をとり、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するコバルト、アルミニウム、リンおよびケイ素のモル分率を表わして、それぞれ少なくとも0.01である。〕で表わされた実験化学組成を持つ。

ヨーロッパ公開公報は13ページにおいて結晶質・非晶質アルミノフォスフェートをリンおよびアルミニウム源として用いることを示し、14ページにおいて、反応混合物をスィーディングすることによって結晶化作業が容易になることを述べている。実施例11, 12, 13, 93および97-103は種晶の利用を記載している。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号599, 771号599, 776号599, 807号599, 809号599, 811号599, 812号599, 813号600, 166号600, 171号(それぞれ1984年4月13日出願、対応ヨーロッパ出願は1985年10月23日公開番号0158976を以って公開。)

特許または特許出願の対象

24

MeAPO系モレキュラーシーブは置換金属がマグネシウム、マンガン、亜鉛およびコバルトから成る群の二種またはそれ以上の二価金属の混合物のうちの1つである結晶質微孔アルミノフォスフェート類であって、米国特許4, 567, 028に開示されている。この新規な種類の組成物は $MO_2^{-2}$ ,  $AlO_2^{-}$ および $PO_2^{+}$ の3次元微孔結晶質骨格構造を有し、無水基準で、 $mR: (M_x Al_y P_z) O_2$ 〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の有機鋳型剤を表わし、mは $(M_x Al_y P_z) O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示して0～0.3の値をとるが、どんな場合でも最大値は鋳型剤の分子の大きさと対応する特定の金属アルミノフォスフェートの細孔系中の利用可能な空孔容積に依存し、x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在する金属M(即ち、マグネシウム、マンガン、亜鉛またはコバルト)、アルミニウムおよびリンのモル分率を示す。〕の本質的には実験化学組成を有する。合成された場合、上記式中のmの最小値は0.02である。

合成したままの組成物でも、非晶化することなく、空气中において、350℃のか焼に長時間、即ち、少なくとも2時間以上耐えることが出来る。

ヨーロッパ公開公報は14および15ページにおいて結晶質および非晶質アルミノフォスフェートをリンおよびアルミニウム源として用いることを示し、15ページにおいて、反応混合物をスィーディングすることによって結晶化作業が容易になることを述べている。実施例8は結晶のスィーディングを記載している。

特許または特許出願番号 ヨーロッパ出願85104386.9号  
(1985年4月11日出願、1985年10月13日公開番号0158976を以って公開)、およびヨーロッパ出願85104388.5号  
(1985年4月11日出願、1985年10月16日公開番号158348を以って公開)

特許または特許出願の対象

ELAPO系モレキュラーシーブは、3次元微孔骨格を形成しうる少なくとも一種類の元素が $AlO_2$ ,  $PO_2$ および $MO_2$ 四面体オキシド単位の結晶骨格構造を形成している一連の結晶質モレキュラーシーブであり、 $MO_2$ は電荷n(nは-3, -2, -1, 0または+1をとりうる)を有する四面体オキシド単位 $MO_2$ として存在する少なくとも一種類の異った(AlやP以外の)元素を表わす。この新規な種類のモレキュラーシーブ組成物は $AlO_2$ ,  $PO_2$ および $MO_2$ 四面体単位の結晶骨格構造を有し、無水基準で、式 $mR: (M_x Al_y P_z) O_2$ 〔式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の鋳型剤を表わし、mは $(M_x Al_y P_z) O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示し、Mは骨格四面体オキシドを形成しうる少なくとも一種類の元素を表わし、x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するM, アルミニウムおよびリンのモル分率を示す〕によって表わされた実験化学組成を有する。Mはモレキュラーシーブが $AlO_2$ や $PO_2$ の他に少なくとも一種類の骨格四

(13)

25

面体単位を含むような少なくとも一種類の別の元素 ( $M_1$ ) である。Mは砒素、ベリリウム、硼素、クロム、ガリウム、ゲルマニウムおよびリチウムから成る群から選択される少なくとも一種類の元素でありMが2種類の元素を表わす場合、第2の元素は上記したものの中の一種類の元素であって良く、および/またはコバルト、鉄、マグネシウム、マンガン、チタンおよび亜鉛から成る群から選択される少なくとも一種類の元素である。

ELAPO系モレキュラーシーブはこれらのヨーロッパ出願中で、 $AlO_2$ 、 $PO_2$ および $MO_2$ 四面体オキシド単位の骨格中の一種またはそれ以上の元素Mを示すために頭文字即ちELAPOによって一般に言及されている。実際の個々のモレキュラーシーブの頭文字のELを $MO_2$ 四面体単位として存在する元素で置き換えることによって示される。

Mが2種類の元素を意味する場合、Mはコバルト、鉄、マグネシウム、マンガン、チタンおよび亜鉛から成る群より選択される少なくとも一種類の元素であっても良い。例えば、各事例において、Mは第1のグループの元素、例えば、As, Be等のうちの少なくとも一種類の元素を示し、二種類またはそれ以上の種類の元素が存在する場合には、2番目およびそれ以外の元素の第1のグループの元素および/または第2のグループの元素から上述のごとく選択することが可能である。

ELAPO系モレキュラーシーブは $AlO_2$ 、 $PO_2$ および $MO_2$ 四面体単位の結晶質3次元微孔骨格構造を有し、無水基準で、式 $mR: (M_xAl_yP_z)_2O_2$  [式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の鋳型剤を表わし、mは $(M_xAl_yP_z)_2O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示して0〜約0.3の値をとり、Mは砒素、ベリリウム、硼素、クロム、ガリウム、ゲルマニウムおよびリチウムから選択される、骨格四面体オキシドを形成することの出来る少なくとも一種類の元素を示す] によって表わされた実験化学組成を有する。Mが別の元素をさらに含む場合、そのような別の元素Mはコバルト、鉄、マグネシウム、マンガン、チタンおよび亜鉛から成る群より選択される少なくとも一種類の元素であって良い。

一種類またはそれ以上の元素M、アルミニウムおよびリンの相対的な比率は実験化学式 (無水)  $mR: (M_xAl_yP_z)_2O_2$  [式中、x, yおよびzは前記M、アルミニウムおよびリンのモル分率を示す] で表わされる。(Mが2種類以上の元素、 $M_1, M_2, M_3, \dots$ を表わす場合の) 個々のMのモル分率はそれぞれ $x_1, x_2, x_3, \dots$ によって表わすことが出来、その場合、 $x_1, x_2, x_3, \dots$ は前記の通りMに対する元素 $M_1, M_2, M_3, \dots$ の個々のモル分率を表わす。 $x_1, x_2, x_3, \dots$ の値は以下においてxに対して規定され、 $x_1 + x_2 + x_3 + \dots = x$ であり、 $x_1, x_2, x_3, \dots$ はそれぞれ少なくとも0.01以上である。ELAPO系モレキュラーシーブは、無水基準で、式 $mR: (M_xAl_yP_z)_2O_2$  [式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の鋳型剤を表わし、mは $(M_xAl_yP_z)_2O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示し

26

て、0〜約0.3の値をとり、Mは、上記のごとく、骨格四面体オキシドを形成することの出来る少なくとも一種類の異った (AlやP以外の) 元素を示し、x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するM、アルミニウムおよびリンのモル分率を示す] によって表わされた実験化学組成を有する、 $MO_2$ 、 $AlO_2$ および $PO_2$ 四面体単位の結晶質3次元微孔骨格構造を有する。

特許または特許出願番号 米国特許4,310,440号

特許または特許出願の対象

10  $AlPO_4$ 類は結晶質アルミノフォスフェート系モレキュラーシーブの基本的かつ持つのも単純なものである。それらはそれぞれオキシドのモル比で表わされる化学組成が $Al_2O_3:1.0 \pm 0.2P_2O_5$ である骨格構造を有し、各骨格構造は細孔が均一で約3〜約10Åの範囲の呼称径と4.6トルおよび24℃において少なくとも3.5重量パーセントの結晶内吸水力を有し、水の吸収および放出は、加水および脱水状態の両方において同じ必須骨格移相幾何を維持しつつ、完全に可逆的である。

特許または特許出願番号 米国特許出願番号600,168号6

20 00,181号600,182号600,183号 (対応ヨーロッパ出願は1985年10月16日に公開番号0158350を以て公開)

特許または特許出願の対象

SENAPSOは四面体オキシド単位 $MO_2$  ( $n: -3, -2, -1, 0$ 又は $+1$ ) および $AlO_2^-$ 、 $PO_2^+$ 、 $SiO_2$ 四面体オキシド単位を有する少なくとも二種類の骨格構造を有し、無水基準で、式 $mR: (M_wAl_xP_ySi_z)_2O_2$  [式中、Rはその結晶内細孔系中に存在する少なくとも一種類の鋳型剤を表わし、mは $(M_wAl_xP_ySi_z)_2O_2$ の1モル当り存在するRのモル数を示して、0〜約0.3の値をとり、Mは砒素、ベリリウム、30 硼素、クロム、コバルト、ガリウム、ゲルマニウム、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、チタン、バナジウムおよび亜鉛から成る群より選択される少なくとも二種類の元素を示し、nは上記の通りの意味を有し、w, x, yおよびzはそれぞれ四面体オキシドとして存在するM、アルミニウム、リンおよびケイ素原子のモル分率を示してそれぞれ少なくとも0.01以上の値を有する] 表わされた実験化学組成を有する。ヨーロッパ公開公報は、14〜15ページにおいて、反応混合物をスィーディングして所望の製品を形成することが概略記載されている。

本発明の組成物の多数の相のうちで、それらの少なくとも1相は骨格構造中にアルミニウム及びリンを含有する。本発明の好ましい実施態様において少なくとも1相は上記式 (I) のQAPSO構造を有する。他の相の残りの組成物は式 (I) に包含される異種のQAPSOか、又はゼオライト系もしくは非ゼオライト系のいずれかの別の結晶性モレキュラーシーブ構造であることができる。ゼオライト系の種類のモレキュラーシーブの代表例はキャバザイト、ファウジャサイト、レピナイト、リンデタイプA、ギスモンジン、エリオナイト、ソーダライト、リン

50

(14)

27

デタイプX及びY、アナリサイム、グメリナイト、ハーモトーム、モルデナイト、エピスチルバイト、ヒューランドイト、スチルバイト、エディングトナイト、メソライト、ナトロライト、スコレサイト、トムソナイト、プリユステライト、ラウモンタイト、フィリップサイト、ZSM類〔例えばZSM-5（米国特許第3,702,886号明細書参照）、ZSM-20（米国特許第3,972,983号明細書参照）、ZSM-12（米国特許第3,832,449号明細書参照）、ZSM-34（米国特許第4,086,186号明細書参照）など〕及びベータ（米国特許第3,308,069号及び米国再発行特許第28,341号各明細書参照）などである。本発明の実施において使用することのできる好適なゼオライト系モレキュラーシーブの代表例は下記のとおりである：

ゼオライトーA AgX、AgY、AlHY、アルキルアンモニウムX及びY、BaX、BaY、BeY、Ca-A、Ca-ゲルマニックニアファウジャサイト、Ca-HX、Ca-X、Ca-Y、カルシウムNH<sub>4</sub>Y、CdX、CdY、CeY、CoA、CoX、CoY、CrY、CsL、CsX、CsY、Cu-X、Cu-Y、ジエチルアンモニウムY、エチルアンモニウムY、Fe-X、Fe-Y、HY、KL、KX、KY、L、La-X、La-Y、LiA、LiX、LiY、LZ-10、LZ-210、MgNH<sub>4</sub>Y、MgHY、MgNaY、MgNH<sub>4</sub>Y、MgX、MgY、MnX、MnY、Na-A、Na-ゲルマニックニアファウジャサイト、Na-L、Na-X、Na-Y、NH<sub>4</sub>-ゲルマニック、NH<sub>4</sub>L、NH<sub>4</sub>X、NH<sub>4</sub>Y、活性化NH<sub>4</sub>Y、Ni-A、Ni-X'、Ni-Y、オメガ、PdY、希土類X、希土類Y、希土類アンモニウムY、RbX、RhY、SrX、SrY、蒸気安定化Y又は超安定Y、テトラメチルアンモニウムY、トリエチルアンモニウムY、X、Y、Y-82、ZK-5、Zn-モルデナイト、Zn-X、Zn-Y、上記ZSM類など。

その他の、非ゼオライト系統のモレキュラーシーブは米国特許第4,061,724号明細書に記載されているシリカライトのようなシリカモレキュラーシーブを包含する。

本発明の複合物の種々の相を特徴づけるに当っては当業界に既知の特定の化学組成物が参照される。なぜならば、それらの形成された相は上記の既に形成された化学組成物のいずれかから出発するか、又は当該技術にしたがって上記のような公知の化学組成物を生成する製造方法を使用するからである。このことは相の化学組成が上記のような特徴づけに全く相当することを意味するものではない。既に形成された公知の組成物から出発しようと、又は公知組成物を生成するように意図された手順によって相を生成しようとも、重要なことには、本発明の複合物において得られる相は化学組成において最初の出発組成物又は該手順により生成されるべき意図された組成物のいずれとも異なると思われる。この化学組成における相違は結晶構造における変化に影響しない。重要な相違は相の界面の化学組成に存在する。モレキュラーシーブの製造中におけるエクストラ（extra）骨格カチオンの有意のイオン移動度に対して容量が存在する。このことにより、イオン交換が行われることにより有為量の

28

イオン移動が生ずる。一つの組成物が異種のもう一つの組成物上に析出される場合、上記のイオン交換が行われることに対し大きな傾向が存在する。更にその上、他相上への1相の析出中に、見かけ上析出基材に属する界面の一部への化学変化をもたらす外層成分によって析出基材の上記一部が再溶解する傾向がある。界面におけるこの変化は析出された外層成分と再溶解された析出基材との間の化学物質の再分配を生じさせることが屢々である。これは原子層中において処理されているので組成的な変化の程度は全く小さく、しかもすべての個々の相の組成の大きな変化を生じさせない。したがって組成物中において相の化学組成における該磁気共鳴（NMR）によって任意の相の骨格部位における顕著な組成的变化を検出することのできるような十分な変化が認められない。このような変化が起きたとしても、結晶構造は予測可能であり、しかも析出基材の公知の結晶構造及び外層にたいして予期される結晶構造と一致する。しかしながら本発明の触媒の複合物の各相の正確な化学組成については確言することはできなき。

例えば本発明の複合物におけるSAPO-37相、又はSAPO-11相は米国特許第4,440,871号明細書の実施例42~44によって製造されたSAPO-37又は米国特許第4,440,871号明細書の実施例16~22によって製造されたSAPO-11と全く同一であるとは思われない。これらの実施例において、それら組成物は本発明により具体化された複合物中の界面において別のモレキュラーシーブ組成物と遭遇している。

本発明の複合物又はその任意の相の結晶構造は当業界における標準の分析手順により測定される。当業界においてはモレキュラーシーブを定義し、又は先行技術から区別するためにはX線粉末回折分析が屢々信頼されるけれども結晶構造の特徴づけは上記のようなタイプの分析のみに依存しないということが評価されるべきである。X線粉末回折分析が、結晶構造の依存を適当に特徴づけるための適当なパターンを生じない場合がある。このような場合は構造が結晶でないことを意味しない。結晶構造の存在を立証するために他の手順を使用することができ。結晶構造の特徴づけは典型的には多数の分析技術によって定められ、その一つがX線粉末回折分析である。このような技術は例えば電子回折分析、分子吸着データ及び吸着等温特性を包含する。本発明の複合物に使用される若干の相は結晶構造の特徴づけに適した明瞭なX線粉末回折パターンを示さないことがある。他の技術を組み合わせることで、相が存在する結晶格子の性質を測定することができる。技術の組み合わせによってさえも結晶構造の特定が不十分である場合があるけれども、集められた証拠にしたがって、上記のような場合は特定構造と比較することにより結晶として特徴づけることができる。このような擬似結晶（pseudo-crystalline）構造は本発明の目的とする結晶であり、かつ本発明を理解

(15)

29

するための結晶であると思われる。

本発明の複合物の各相は互いに実質的に同一の結晶骨格構造を有するので相互に関係する。实际的に言えば、このことは複数相の複合物に対するX線粉末回折パターン（又は他の結晶の証拠）が、異種の骨格カチオンの大きさの変化に影響されるもの以外の実質的な細目が同一であることを意味する。相のそれぞれが異なるX線回折パターンを有することがあり得るけれど、その相違は本質的な結晶学的見地から、骨格が一致する異なる構造とみなすには不十分であるべきである。このことは種々の相が骨格位相幾何学的見地から互いに類似する結晶構造を有することを意味する。

提案された、複合物の相の組成物に相当する単一組成物又は該複合物の相に相当する上記単一組成物の混合物に優る、本発明の組成物の有意な利点は触媒として、又は吸着剤として該複合物の使用によって達成することができ、該単一組成物又はそのような組成物の混合物に比較して優れた性能に存在するということを認識することが重要である。

たとえそうであっても、本発明の特に望ましい実施態様においては1相に対しては比較的に安価な結晶モレキュラーシーブを使用し、もう一つの相に対しては高性能で、より一層高価なQAPSOモレキュラーシーブを使用することを包含する。非常に低いコストにおけるそれぞれの場合において該複合物が、より高価な成分の性質、又はより高価な成分の性質よりも優れた性質を示すことが確認された。或る場合には、該複合物は与えられたQAPSO重量基準に対して、該QAPSO単独よりも実質的に良好な性能を示す。所定重量の複合物を、該複合物を製造するに当って使用されたモレキュラーシーブの最も優れた性能に対して比較した場合に、コスト低減基準を超えてさえも、たしかに上記のような、より良好な性能が認められる。該複合物は個々のQAPSOよりも大ていの面において優れており、かつ、より安価なモレキュラーシーブ成分よりも殆んどすべての面において優れているので該複合物は触媒及び吸着の分野における全く予想外かつ独特の相乗的利点を生じる。

本発明からもたらされるもう一つの確認は化学物質又は化学反応に対して別のNZMS又はゼオライト系モレキュラーシーブよりは、より一層活性であるNZMSが、それらNZMSが本発明にしたがって複合されることを条件として、上記化学物質又は化学反応に関して、殆んどあたかもその他のNZMS又はゼオライト系モレキュラーシーブが上記のような化学物質又は化学反応に対して不活性であったかの如く作用するということの認識である。その結果として、活性な合成ゼオライト系モレキュラーシーブは、吸着質又は化学反応に対するNZMSの活性に悪影響を及ぼすことなく、より活性なNZMSの周囲に複合させることができる、このような場合においてはNZMSの腐食性浸食（caustic attack）を回避するように注意しなければな

30

らない。このような複合物を、中心核を取り巻く1層又はそれ以上の外被層として特徴づけられる層に取り巻かれた中心核として眺めた場合に、上記の活性なゼオライト系モレキュラーシーブはNZMSを取り巻く比較的に薄い外被層を占拠すべきである。もし該ゼオライト外被層が厚過ぎれば、ゼオライトの多孔質ラビリンス（迷路、labyrinth）の範囲が広くなり、場合によっては吸着質又は化学反応の、NZMS層又は中心核への接近が最低となることができた。このようなことは化学物質又は化学反応に対して十分に影響する、より活性なNZMSの能力を減少させる。その結果、NZMSを、該NZMSの活性及び／又は選択性から由来する全般的利点に悪影響を及ぼすことなく、分解及び破砕から保護する目的で、比較的に安価なモレキュラーシーブ製の外被を、より高価で、より効果的で、かつ／又は選択的なNZMS製のもう一つの外被の周りに付け加えることができる。

極めて効果的な非常ゼオライト系モレキュラーシーブの製造に当ってコスト低下の見地から本発明を実施例する場合には、NZMSを含有する複合物の相が最低許容量で存在する複合物を製造することが望ましい。実質的に少量のNZMSを使用し、かつ組成物中においてNZMS物質の代りに位相幾何学的に官能性の当量のゼオライト系モレキュラーシーブ（ZMS）物質を置換することにより、少なくとも完全NZMSと等価の性能特性が本発明の複合物構造中において達成できることが全く予想外にも確認された。複合物がNZMSから成る相の少なくとも1相と、ZMSから成る相の少なくとも1相とを含有するならばZMSは該複合物を構成する相の重量の主要量を占めることが確認された。なぜならばNZMSの吸着特性及び触媒特性における利点がコスト面における材料減少を伴って実質的に達成されるからである。

本発明の利点は外層が複合物の80重量%以下を構成する場合に達成される。大ていの場合に、外層が複合物の約60重量%以下、更に好ましくは約50重量%以下を構成することが望ましい。実質的に全部の場合でなければ大ていの場合に、外層が占める複合モレキュラーシーブの重量又は容量が少なければ少ないほど、二次反応の生成が少ないことがわかった。外層が複合物の80重量%以上を構成する場合には該複合物はそれが組成物及び外層構造の100重量%であるかの如く挙動し、このようなものが本発明において特徴づけられる触媒として使用される場合に二次反応の生起がより一層顕著になる。このことにより、外層の重量が減少するにつれて二次反応が低下する傾向となる。

本発明のもう一つの面において、複合物中の析出基材の量が該複合物の全重量の少なくとも約20重量%から該複合物の全重量の約98重量%までの範囲にわたりしかも単数又は複数の外層相の量が該複合物の全重量の約80重量%から該複合物の全重量の約2重量%までの範囲にわたる複合物を製造することができる。本発明の好ましい面



(16)

31

において、複合物中の析出基材の量が該複合物の全重量の少なくとも約40重量%から該複合物の全重量の約98重量%までの範囲にわたり、しかも単数又は複数の外層相の量が該複合物の全重量の約60重量%から該複合物の全重量の約2重量%までの範囲にわたる複合物を製造することができる。更に好ましい場合においては該複合物は2相から成り、しかも該複合物中における析出基材の量は該複合物の全重量の約50重量%から約95重量%までの範囲にわたり、しかも外層が該複合物の約5ないし約50重量%を構成する。

典型的な場合においては外層（外被）は析出基材層の厚さよりも小さい厚さを有する。典型的な場合においては外層は析出基材よりも小さい重量を有する。典型的な場合におけるこの理由は、一般的に外層としてアルミニウム及びリンを含有する相が選択使用されるという事実である。本発明の実施においては比較的安価なゼオライト系モレキュラーシーブと、より高価なアルミニウム及びリンを含有するモレキュラーシーブとを組み合わせることが望ましい。上記のようなゼオライト系モレキュラーシーブは大きな容量の状態で製造されるので複合物を製造するに当っては市販の予備合成されたゼオライトを使用することが望ましい。

このようなことは析出基材に対して当然の選択である。より高価で、かつより良好な性能を有する、アルミニウム及びリンを含有する相の最小量を使用しようとする願望と結合した上記の事実により、典型的には析出基材の重量と比較して、より少ない重量の量の外層を使用する結果となる。このような場合、外層が複合物の全重量の約2ないし約50重量%、好ましくは約2ないし約40重量%を含有し、残りの重量が、ゼオライト系モレキュラーシーブのような、より安価なモレキュラーシーブ又は $AlPO_4$ のようなより低活性のNZMSの重量であることが望ましい。

本発明の好ましい実施態様において複合物は平均断面積において約0.2ないし約10ミクロンの範囲における小粒子である。該粒子の好ましい実施態様においては該粒子は1層又はそれ以上の外被によって囲まれた内部中心核領域を包含する。もし1層よりも多い外被が存在するならば1層は他の相及び中心核に対して外層である。本明細書及び特許請求の範囲に記載のように、本発明を記述する目的に対して、中心核、随意的にもう一つの更に内部の外被を囲む内部外被を、その外側の外被に対して中心核という。互いに接触状態にある各外被は異なる化学組成物から成り、接触状態にある各外被及び中心核は異なる化学組成物から成る。該粒子は、上述の中心核/外被関係を有するための、本発明の目的に対し球形である必要はない。中心核は、その周囲に外被層が存在する粒子の集合体であることができる。該粒子は典型的には、その形態が多面体である。該粒子は樹脂状結晶及び/又は球晶を含有することができる。最終粒子は粒子の集合

32

体の一部であることができる。

本発明のこれらの利点は微孔性モレキュラーシーブが結晶構造全体にわたって拡がっている細孔を有することを認識することによって評価することができる。触媒表面積の大部分はこれらの細孔中に存在する。触媒活性部位の実質的にすべてを提供するのは細孔表面積である。供給原料が触媒内部に入った際に、該供給原料はそれ自体として、又は触媒中に生成した反応生成物として迷路状の、又は曲りくねった経路を進行する。くねり (tortuous) 分散は、付与された十分な接触時間、第一次反応生成物の若干が触媒の細孔表面上の活性部位と反応すること、及びこのようなことにより一般的に低分子量生成物及び燃焼生成物の形成がもたらされることを示す。最も活性な触媒種によって提供された迷路状の経路の大きさを縮小することにより、くねり分散に結びつく問題点が減少される。その結果として、一時生成物に対する選択性が高められる。なぜならば触媒の最も活性な部分内における接触時間の水準が十分に調節されて二次反応の発生を最小化するからである。

本発明の複合物構造の特別の利点は、与えられた複合物の相の層の深さが、触媒としての該相の性能特性を調節する機構を提供する点にある。酸性度の過度な高水準に起因して相が極端に活性である場合には高酸性度の有害な特色（例えば二次反応）を最小化しつつ高水準の触媒活性を保持することができる。酸性の、したがって活性な触媒の有害な面は滞留時間、すなわち反応物が触媒中において消費する時間に関係することが知られている。反応物に対して（外層に対して）比較的に不活性である析出基材上に活性層の小さな層を析出させることにより、反応物と触媒、特に外層との接触時間が、触媒の有害な特色が最小化される程度にまで最小化される。一時反応生成物を破壊し、望ましくない副生物を生成させる傾向を有する有用な触媒は、所望の触媒反応よりも低い速度において上記のとおりであり、さもなければ該触媒は殆んど利点を生じないことは自明である。活性触媒においては活性触媒層の厚さを減少させることにより、くねり分散接触時間もまた減少する。このことは触媒の選択性を改良して所望の反応生成物を生成し、かつ二次反応生成物を最小化する。本発明の積層された複合物触媒は外層の深さ、したがってくねり分散を調節して外層の活性を所望の反応及び反応生成物に対して適合させることにより上記の利点を提供している。

したがって、本発明により製造される複合物触媒の目的におけるファクターは該触媒が作用することのある種々の反応についての考慮である。もし該反応に単に：

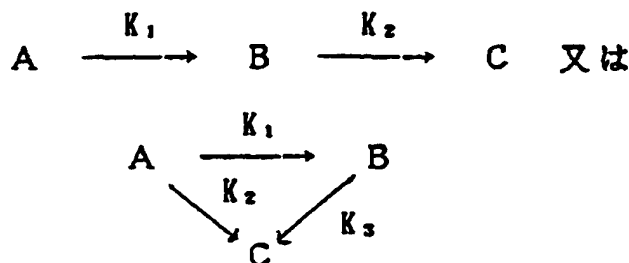


の転化を包含するならば、外層の量及び大きさにわたっての選択性に関する臨界性は殆ど認められない。しかしながら、もし該反応が、

(17)

33

34



(この場合二次反応 $K_2$ 及び $K_3$ は望ましくない副生物Cを生成する)の場合のように不可逆性副生物(C)を生成するならば、主要反応が $K_1$ であり、反応 $K_2$ 及び/又は $K_3$ はもし回避できないなら最小化されるように、触媒内における接触が外側の、より活性な層の深さに十分に限定されることが好ましい。この手段において触媒効果は、外層組成物が粒子組成物のすべてである完全触媒粒子の場合よりも、これら積層された触媒の場合において、より一層選択性である。

このことは非複合SAPO-37 FCC触媒のFCC性能に対するデータにおいて例証されている。非複合SAPO-37 FCC触媒及び複合SAPO-37 FCC触媒の両方が、油供給物に対して実質的に同一の外観を示し、かつ同質の多孔性を有することができるけれど、非複合SAPO-37は複合SAPO-37よりも、より一層好ましくない副生物を生成する。本発明において特徴づけられるように、複合することは望ましくない副生物の生成を最小化する根拠を与える。

本発明の複合物は、表面上における結晶成長のための支持体表面の存在下に、反応性ゲル前駆物質の、結晶構造への水熱結晶化により製造することができる。該ゲル前駆物質は、構成される構造に関係する。アルミノシリケートをベースとする結晶骨格の場合においては、該前駆物質は上記アルミノシリケートの製造に対して使用される典型的なアルミン酸塩及びケイ酸塩の組成物である。確かに、本発明の特徴は、個々の相の組成物を製造するための当業界に慣用の手順によって各相を製造することができるということである。本発明の成果を享受するためには、別の相の存在下において一つの相を生成するために新規な方法を使用する必要は一般的でない。

極めて高いpHの使用、例えば12又はそれ以上のpH、典型的には水酸化ナトリウムのような苛性試薬の使用によって生ずるようなより高い13~14のpH範囲において操作することが要求されるゼオライト系モレキュラーシーブ処方物を使用して製造される複合物の場合、このような処方を外部基材(outer substrate)ではなく析出基材(deposition substrate)の製造に使用することが必要である場合がある。このような処方物は析出基材の分解を生じさせ、したがってそれら処方物が外層を形成するのに使用される場合に該複合物の基本保全性(fundamental integrity)が喪失することがある。ゼオライト系モレキュラーシーブの外層を製造する場合にはアンモニウム塩を使用し、処方物中の苛性化合物の少なくとも若干

を置き換えて低pHにおいて操作することが望ましい。

アルミニウム及びリンをベースとする非ゼオライト系モレキュラーシーブの部類は典型的には、反応性アルミニウム及び反応性リンを含有し、随意的に追加の骨格元素及び有機テンプレート剤を含有するゲルを約50℃(122°F)ないし約250℃(482°F)、好ましくは約100℃(212°F)ないし約225℃(437°F)の温度における水熱結晶化によって合成される。最適の結晶化温度は組成及び構造に関する。AlPO<sub>4</sub>物質及びSAPO物質は約125℃(257°F)以下の温度においては結晶化する傾向がなく、これに対しMeAPO種の若干は約100℃(212°F)において容易に結晶する。

QAPSO組成物は活性の元素(類)Q源(随意的)、ケイ素(随意的)、アルミニウム及びリン、好ましくは有機テンプレート剤、すなわち好ましくは周期表の第VA族元素の化合物である構造指示(structure-directing)剤と随意的にアルカリ金属又はその他の金属とを含有する反応混合物から水熱結晶によって一般的に合成される。一般的に反応混合物を好ましくはポリテトラフルオロエチレンのような不活性プラスチック材料によって内張りされた密閉圧力容器に入れ、好ましくは自然圧力下に、好ましくは約100℃(212°F)と約225℃(437°F)との間、好ましくは100℃(212°F)と200℃(424°F)との間である有効温度において特定の種々のQAPSO生成物の結晶が得られるまで、通常には数時間から数週間までの有効結晶化時間にわたって加熱する。一般的に、約2時間ないし約30日の有効結晶化時間が使用され、典型的には4時間ないし約20日が使用されてQAPSO生成物形式が得られる。生成物は遠心分離又は濾過のような任意の慣用方法によって回収される。

本発明に使用されるQAPSO組成物を合成するに当って、

下記:



(式中、Rは有機テンプレート剤であり;aは有機テンプレート剤Rの量であり、0ないし約6の値を有し、好ましくは0以上から約6までの範囲内の有効量であり;bは0ないし約500、好ましくは約2と約300との間の値を有し;QはSiO<sub>2</sub>、AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>及びPO<sub>2</sub><sup>+</sup>の各四面体酸化物単位と共に骨格酸化物単位QO<sub>2</sub><sup>n</sup>を形成することのできる前述のような、少なくとも1種の元素を示し;nは-3、-2、-1、0又は+1の値を有し、そしてw、x、y、zは上記に定義されたとおりである)のモル比によって表わさ

(18)

35

れる反応混合組成物を使用することが好ましい。  
 反応組成物についての前記表示において反応物はw、  
 x、y及びzの合計に関し $w+x+y+z=1.00$ モルで  
 あるように規格化され、これに対し反応混合物における  
 実施例においては $P_2O_5$ のモル数を基準にした酸化物モル  
 比に関して示される場合がある。後者の形態は元素Q、  
 アルミニウム、リン及びケイ素の合計モル数で各成分

(テンプレート剤及び水を含む)のモル数を除すること  
 により、上述の成分の合計モル数を基準とする標準化さ  
 れたモル分率が得られる定形的な計算により前者の形態  
 に容易に換算することができる。

QAPSOモレキュラーシーブを製造するための反応混合物  
 を形成するに当り、有機テンプレート剤を使用すること  
 が好ましく、該有機テンプレート剤は慣用のゼオライト  
 アルミノシリケートの合成において使用することが従来  
 提案されていた任意のものでよいけれど、いかなる場合  
 においても、選択されたテンプレート剤は当業界におい  
 て個々のQAPSOの製造に対して教示されたものである。

一般的にこれらの化合物は元素周期表の第VA族元素特に  
 窒素、リン、ヒ素及びアンチモン、好ましくは窒素又は  
 リン、最も好ましくは窒素を含有し、該化合物はまた炭  
 素原子1~8個を有するアルキル基又はアリール基の少  
 なくとも1種をも含有する。テンプレート剤として使用  
 するための特に好ましい化合物はアミン類、第四級ホス  
 ホニウム化合物及び第四級アンモニウム化合物であり、  
 後の2種は一般的に式 $R_4X^+$  (式中xは窒素又はリンで  
 あり、そして各Rは炭素原子1~8個を有するアルキル基  
 又はアリール基である) によって表わされる。式 $[(C_{14}H$   
 $32N_2)(OH)_2]_x$  (式中、xは少なくとも2の値を有する)  
 のような高分子第四級アンモニウム塩もまた好適に使用  
 することができる。モノアミン、ジアミン及びトリアミ  
 ンは単独で、又は第四級アンモニウム化合物もしくはそ  
 の他のテンプレート化合物との組合せにおける、いずれ  
 かにおいて有利に使用することができる。2種又はそれ  
 以上のテンプレート剤の混合物は特定のQAPSOの製造に  
 当って必要であるか、又は有用である。大ていの場合に  
 おける最初のゲルpHは弱酸性であり、加水分解性金属カ  
 チオン形態の元素の骨格構造への好結果の混入を容易な  
 らしめ、かつスプリアス(spurious、にせの)水酸化物  
 又は酸化物としてのそれらの沈でんを防止する。代表的  
 なテンプレート剤としては：テトラメチルアンモニウ  
 ム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモ  
 ニウム、テトラブチルアンモニウム、及びテトラベンチ  
 ルアンモニウムのようなアンモニウムイオン類；ならび  
 にジ-n-プロピルアミン、トリプロピルアミン、トリ  
 エチルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、シ  
 クロヘキシルアミン、2-メチルピリジン、N,N-ジメ  
 チルベンジルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミ  
 ン、コリン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザ  
 ビシクロ(2,2,2)オクタン、N-メチルジエタノール

36

アミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルピペ  
 リジン、3-メチルピペリジン、N-メチルシクロヘキ  
 シルアミン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジ  
 ン、キヌクリジン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアザビシ  
 クロ(2,2,2)オクタン、ジ-n-ブチルアミン、ネオ  
 ペンチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、イソプロピ  
 ルアミン、t-ブチルアミン、エチレンジアミン、ジエ  
 チレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ピロリ  
 ジン、2-イミダゾリドンなどのようなアミン類を包含  
 する。すべてのテンプレート剤がすべてのQAPSOの種の  
 形成を目的とするものではない。すなわち1種のテンプ  
 レート剤が、反応条件の適切、巧妙な取扱いによって数  
 種のQAPSO組成物を形成することがあり、しかも特定のQ  
 APSO組成物が数種の異なるテンプレート剤を使用して生  
 成されることができる。

Flanigenらが前記Aluminophosphate Molecular Sieves  
 and the Periodic Tableの表題の論文において指摘した  
 ように：

有機テンプレート剤は臨界的な構造指示の役割をするも  
 のと思われる。テンプレート剤は結晶の成長につれて構  
 造空隙(structural void)中に捕捉され、又は包接(c  
 athrate)される。第一級、第二級、第三級及び環式の  
 各アミンならびにアルカノールアミンを含めて85種以上  
 のアミン及び第四級アンモニウム種が、結晶テンプレ  
 ート剤として好結果を以って使用された。テンプレート構  
 造の特異性(template-structure specificity)の程  
 度は23種のテンプレート剤に上る $AlPO_4-5$ の結晶か  
 ら、わずかに1種のためのテンプレート剤(17)による $Al$   
 $P_4-20$ の形成まで変動する。主要構造を形成する典型  
 的なテンプレート剤の要約である表6は多数の構造を形  
 成する1種のテンプレート剤(ジ-n-プロピルアミン  
 による11, 31, 41及び46)を詳細に説明する。この場合、  
 温度、テンプレート剤濃度、ゲル酸化物組成及びpHのよ  
 うな他の合成変数によって構造制御が行われる。テンプ  
 レート剤の影響は立体的と電子的の両方であり、典型的  
 には $AlPO_4-5$ 及び特許または11に対して説明されてい  
 る適切な化学量論及び空間充てん特性(space-filling  
 characteristics)を示す。

表6 構造-テンプレ

ート剤の関係

構造の型

典型的テンプレート剤

大孔

5

テトラプロピルアンモニウム、トリ-n-ブ  
ロピルアミン

36

トリ-n-プロピルアミン

37

テトラプロピルアンモニウム+テトラメチ  
ルアンモニウム

46

ジ-n-プロピルアミン

(19)

37

## 構造の型 典型的テンプレート剤

## 中孔

- 11 ジー $n$ -プロピルアミン  
13 ジー $n$ -プロピルアミン  
41 ジー $n$ -プロピルアミン

## 小孔

- 14 イソプロピルアミン  
17 キヌクリジン、ピペリジン  
18 テトラエチルアンモニウム  
34 テトラエチルアンモニウム  
35 キヌクリジン  
44 シクロヘキシルアミン  
47 ジエチルエタノールアミン

## 非常に小孔

- 20 テトラメチルアンモニウム

テンプレート剤の役割についての上記の記載はQAPSO同族体の製造に関するテンプレート剤の一般的役割の特徴である。

ケイ素源はシリカゾル又はフュームドシリカ (fumed silica) のいずれかとしてのシリカ、反応性固体無定形沈降シリカ、シリカゲル、ケイ素のアルコキシド、シリカ含有粘土、ケイ酸又はアルカリ金属ケイ酸塩及びそれらの混合物であることができる。

アルミノホスフェートに対し従来発見された最適のリン源はリン酸であるけれどトリエチルホスフェートのような有機ホスフェートが十分に適していることがわかっており、かつ米国特許第4,310,440号明細書の $AlPO_4$ 組成物のような結晶又は無定形のアルミノホスフェートもまた適することがわかっている。テトラブチルホスホニウム

プロミドのような有機リン化合物は反応性リン源として作用するとは思わないけれど、これらの化合物はテンプレート剤として機能する。メタリン酸ナトリウムのような慣用のリン塩は少なくとも部分的にリン源として使用することができるけれど好ましくはない。

好ましいアルミニウムはアルミニウム イソプロポキシドのようなアルミニウム アルコキシド又はシェードベーマイトのいずれかである。好適なリン源である結晶又は無定形のアルミノホスフェートは勿論好適なアルミニウム源でもある。ゼオライトの合成に使用される、ギブス石 (gibbsite)、アルミニウム含有粘土、アルミン酸ナトリウム及び三塩化アルミニウムのような、その他のアルミニウム源を使用することができるけれど好ましくはない。

元素Qは、元素の反応性形態をその場で形成させ得る、すなわち元素Qの骨格酸化物単位を形成するのに反応性な、任意の形態において反応系に導入することができる。使用することのできる元素Qの化合物は酸化物、水酸化物、アルコキシド、硝酸塩、硫酸塩ハロゲン化物、カルボン酸塩及びそれらの混合物を包含する (しかし限

38

定されない)。使用することのできる代表的な化合物としては特に：ヒ素及びベリリウムのカルボン酸塩；塩化コバルト6水和物、 $\alpha$ ヨウ化コバルト；硫酸コバルト；酢酸コバルト；臭化コバルト塩化コバルト；ホウ素アルコキシド；酢酸クロム；ガリウムアルコキシド；酢酸亜鉛；臭化亜鉛；ギ酸亜鉛；ヨウ化亜鉛；硫酸亜鉛7水和物；二酸化ゲルマニウム；酢酸鉄 (II)；酢酸リチウム；酢酸マグネシウム；臭化マグネシウム；塩化マグネシウム；ヨウ化マグネシウム；硝酸マグネシウム；硫酸マグネシウム；酢酸マグネシウム；臭化マンガン；硫酸マンガン；四塩化チタン；カルボン酸チタン；酢酸チタン；酢酸亜鉛などを包含する。

QAPSO生成物は結晶化後に単離し、次いで有利には水で洗浄し、空气中で乾燥する。合成したままのQAPSOは一般的にその内部細孔系内に、該QAPSOの形成に使用した少なくとも1種の形態の任意のテンプレート剤を含有する。最も通常には、任意の有機テンプレート剤から誘導される、この有機部分は有機物含有反応系から製造される合成したままのアルミノシリケート ゼオライトの場合に一般的であるように、少なくとも部分的に電荷平衡 (charge-balancing) カチオンとして存在する。しかしながら、特定のQAPSO種においては該有機部分の若干又は全部が吸蔵分子種であることができる。通則としてテンプレート剤、したがって吸蔵有機種はQAPSO生成物の細孔系を通して自由に移動するには大き過ぎるので、200℃～700℃において該QAPSOをか焼して有機部分を熱的に劣化させることにより除去しなければならない。或る場合においては、特にテンプレート剤が小分子である場合において、QAPSO組成物の細孔はテンプレート剤の移動を可能とするのに十分に大きく、したがってゼオライトの場合に行われるような慣用の脱着手順によって該テンプレート剤の完全な、又は部分的な除去を達成することができる。本明細書に使用される用語「合成したまま」は、水熱結晶化操作の結果として結晶内細孔系を占めている任意の有機部分が事後合成処理によって組成式：



におけるmの値が0.02未満の値を有するように減少されたQAPSO種の状態を含まないことが理解されるであろう。

上式のその他の記号は上記に定義したとおりである。元素Q、アルミニウム、リン及び/又はケイ素の原料としてアルコキシドを使用した製剤においては、相当するアルコールが反応混合物中に必然的に存在する。なぜならアルコールはアルコキシドの加水分解生成物であるからである。NZMS特許文献において繰り返し報告されているように、このアルコールが合成操作においてテンプレート剤として関与しているか否かについては決定されていない。しかしながら、本発明の目的に対しては、たとえ合成したままのQAPSO原料中に該アルコールが存在するとしても該アルコールはテンプレート剤の部類か

(20)

39

ら独断的に除外する。

本発明におけるQAPSO組成物は正味電荷 $-1$ 、 $+1$ 、 $0$ 及び $n$  ( $n$ は $-3$ 、 $-2$ 、 $-1$ 、 $0$ 又は $+1$ である)をそれぞれ有する $AlO_2^-$ 、 $PO_2^+$ 、 $SiO_2$ 及び $QO_2^n$ 骨格酸化物単位から形成されるのでカチオン交換性の問題は概念的に $AlO_2^-$ 四面体カチオンと電荷平衡カチオンとの間に化学量論的關係が存在するゼオライト系モレキュラーシーブの場合よりも、かなりにより一層複雑である。本発明の組成物において $AlO_2^-$ 四面体は $PO_2^+$ 四面体か、又はアルカリ金属カチオンもしくはプロトンのような単純カチオン、反応混合物中に存在する元素Qのカチオン又はテンプレート剤から誘導される有機カチオンかのいずれかと会合させることにより電氣的に平衡させることができる。同様に $QO_2^n$ 酸化物は $PO_2^+$ 四面体、アルカリ金属カチオンのような単純カチオン、金属Qのカチオン、テンプレート剤から誘導される有機カチオン又は外部から起源して導入される他の2価もしくは多価の金属カチオンと会合させることにより電氣的に平衡させることができる。

QAPSO組成物は、従来ゼオライト アルミノシリケートについて採用されているイオン交換技術を使用して分析した場合にカチオン交換能力を示すことがあり、しかもそれぞれの物質の格子構造に固有の、かつ直径が少なくとも約3オングストロームである細孔直径を有する。合成したままのQAPSO組成物中に存在する水を除去するための脱水は通常には、有機部分を除去することなく通常の方法で少なくとも或る程度まで達成できるけれども有機種の不存在は吸着手順及び脱着手順を非常に容易にする。QAPSO物質は種々の程度の水熱安定性及び熱安定性を有し、若干のものはこの点に関して全く顕著であり、かつモレキュラーシーブ吸着剤及び炭化水素転換用触媒又は触媒ベースとして機能する。

本発明の組成物を製造するのに使用されるゼオライト構造物はQAPSO含有相と接触させることなく、又はゼオライト ゲルのpHについての警告 (caveat) を必要とするQAPSO含有相の存在下に製造することができる。該ゼオライト構造物は塩基性条件下におけるアルミン酸塩及びケイ酸塩の水熱結晶化によって発生させることができる。反応物の水性ゲルを約 $50^\circ C$  ( $122^\circ F$ ) から約 $200^\circ C$  ( $392^\circ F$ ) まで、好ましくは約 $100^\circ C$  ( $212^\circ F$ ) から約 $175^\circ C$  ( $347^\circ F$ ) までの範囲にわたる温度において加熱する。最適の結晶化合物温度は組成及び構造に関係する。ゼオライトの製造方法の良好な特徴づけを、1974年米国ニューヨーク州、ニューヨーク市、John Wiley & Son社発行、Breck著、Zeolite Molecular Sievesの第4章及び同上のMagee及びBlazek of Raboによる第11章に見出すことができる。

本発明の複合物はその他の、又はもう一つの相の存在下における1つの相の水熱結晶化によって好都合に形成される。広く言えば該複合物の各相は該相の成分の水熱結

40

晶化によって水性ゲルから誘導される。該複合物は該複合物のもう一つの相を構成する析出基材の存在下に、所期の相を形成する前駆物質の水熱結晶化から由来する。本発明の実施に当り該析出基材は完全に形成された組成物である必要はない (たとえば不十分に結晶化されたものでよい)。このように人々は水熱結晶化手順により、しかも結晶構造が十分に形成されるに先立ってモレキュラーシーブ構造物の製造を開始することができたが、上記モレキュラーシーブ構造物は外層の製造に使用される前駆物質を該モレキュラーシーブ構造物に転化することにより析出基材として使用される。このような場合、該析出基材は「グリーン (green)」状態にあると言われる。析出基材上に外層を析出させた後に該析出基材から1種又は多種のカチオンを除去したいと思われる場合がある。このようなカチオンの除去は析出が完了し、かつ複合物構造が形成された後に行うことができる。

両方の相を発生させる単一のゲルを使用する、他の相に先立っての、1相の分別 (優先) 結晶 (differential crystallization) は析出基材を形成するもう一つの方法である。このような手順は両方の相がNZMSであり、しかも両相がMeAPO、MeAPSO、ELAPO又はELAPSOの各組成物を生成させるMe元素もしくはEL元素の存在又は不存在によって主として異なる場合に効果的に行われる。

本発明において使用される複合物は、該複合物の製造中、又は完成された複合物中のいずれかにおいて、1相と他の相の各骨格組成物間における明らかな境界区分が存在することと無関係である。上記に示したように、界面が、予期された2相系の名目的な第三の骨格相、又は予期された三相系の第四もしくは第五の骨格相を構成するように見ることができるよう、相間の界面に生ずる変態が屢々存在する。たしかに1相の骨格組成物から他の相の骨格組成物までの、相間に存在する一定勾配の組成変化としての変態が注目されることがある。しかしながら、該勾配は界面付近において本質的に識別可能であり、相の残りはそれぞれより一層組成的に均質であると思われる。本発明の複合物の組成的不均質性は、概念的に、相の組成及び界面における骨格組成に関しての1相と他相との関係における相違に起因して伸張する。

複合物の合成に対するヒドロ結晶化 (hydrocrystallization) 条件は、水熱結晶化に供される相に対して意図された特定のモレキュラーシーブ組成物について上記に引用した条件である。予備成形したゼオライト系モレキュラーシーブが、非ゼオライト系の、アルミニウム及びリンをベースとするモレキュラーシーブの意図された析出のための析出基材として使用される場合においては、勿論、ゼオライト系モレキュラーシーブの存在下における反応性のアルミニウム及びリンのゲルの水熱結晶化を採用すべきである。このことは該合成により、上記水熱結晶化合成が意図されるモレキュラーシーブの組成に全く類似する相が生成されることを意味するものではない。

(21)

41

形成される組成物は上記に示したように界面に何が生ずるかによって微妙に相違するけれど、上記のようなモレキュラーシーブの組成についての前記特徴づけに包含されるのに十分に類似していると思われる。析出基材として作用する相の一つが、十分に形成された結晶構造であることが好ましい。組成物が、他の相を発生させるのに使用される成分と接触する以前に、テンプレート剤を実質的に除去してもよく、或いはなくてもよい。析出基材は次に生成される相（外層）の支持体であり、かつエピタキシー成長の基礎となる。一たん一つの相が他の結晶相の存在下に結晶すれば該複合物は更にもう一つの固相の発生に対する支持体として使用される。この手順は所望により、或いは実質的に単一の結晶構造を有する複合物を提供するのに十分な、異なる組成を有するけれど同一の結晶骨格を有するモレキュラーシーブが存在するほどに多数回くり返すことができる。この技術により、外皮（skin）が互に化学的に結合している本発明の複合物の場合を除いて、オニオンスキン（onionskin）模様の、異なるモレキュラーシーブの反復層を有する複合物を生成することができる。別個のモレキュラーシーブ組成物の成分を混合し、水熱分別結晶化（hydrothermal differential crystallization）を行って本発明に包含される混合相組成物を形成することが所望される場合がある。典型的な場合においては、互に接触しているけれど、適当な結晶構造の結晶モレキュラーシーブを既に形成し、又は部分的に形成しているモレキュラーシーブ配合物の水熱結晶化によって該複合物が形成される。析出基材の表面上への結晶のエピタキシー成長によって複合物が形成されると思われる。〔或る場合にはこの成長が析出基材によって助長されるのが実情である。このようなことを「種づけ（seeding）」効果という場合がある。しかしながらそのことは独特な、かつ予想外な性質を有する複合物を形成するに当たっての該析出基材の役割に比較してあまり重要ではない考えである。〕このような成長により基材支持体表面が生じ、該表面上には、該支持体表面の結晶骨格への水熱結晶化操作中に結晶性モレキュラーシーブ層が析出し、かつエピタキシー的にグラフトする。このような方法において、他のモレキュラーシーブの層、膜、もしくは外とうによって取り巻かれ、又は包まれた中心核（core）を得ることができる。複合物の深さにわたっての交換性の差を有する薄層が、中心核上及び先に析出した各層上に析出したこれらの膜の多層から製造することができる。それぞれが異なる吸着特性及び触媒特性を有する複数の相により、多面の性能を有する複合物を製造することができる。既に形成された別の相の存在下における相の水熱結晶化中に若干の結晶化が、複合物を形成しない粒子を生成すること、すなわち形成された相の表面上に結晶化が起らないことの可能性が存在する。今までの経験によれば、そのようなタイプの独立的な結晶化はたとえいくらか生

42

ずるとしても極くわずかであることは示されている。通常の場合、水熱結晶化生成物の約50重量%以下が上記のような複合物を形成していない粒子から成る。更に好ましくは水熱結晶化生成物の約25重量%以下、最も好ましくは約5重量%以下、そして最も望ましくは（そして通常には）約0重量%が上記のような複合物を生成していない粒子から成る。

下記に示すように、該複合物の形状は微粒状であるけれど、触媒又は吸着剤として使用される場合には該複合物が適用される用途により該複合物の全体的形状が定められる。該複合物の形状は微粒状であるけれどFCC触媒として使用される場合には、そのような用途によって全体的形状が決定される。FCC触媒の場合、該複合物は生成時のままで使用することができ、あるいは無結合剤法によって、又は他の成分の使用によって組み合わせ、使用に更に望ましい構造に形成することができる。該粒子は噴霧乾燥、マトリクス結合剤による粒子の結合、などのような当業界に周知の種々の技術によって他の形状に形成することができる。触媒は反応器の形状又は反応の態様に対して適当に形成することができる。しかしながら、本発明の複合物構造によって或る種の特別の効果を得ることができる。例えば複合物をマトリクス結合触媒と会合させるに先立って析出表面上に外層を析出させるよりは、むしろ噴霧乾燥により、又は用途にしたがってマトリクス結合媒質と組み合わせることにより、まず析出基材を成形し、次いで析出基材又は析出表面を含む成形体を、外層を形成する前駆物質の配合物中において水熱結晶化に供することができる。このようにして外層が、成形体中において露出したままでいる析出面上に析出する。この手順は複合物／マトリクス成形生成物に対して必要な外層の量を最小化する。好ましい実施態様においては、複合物が、該複合物を含む成形体の形成に先立って形成される。

さきに指摘したように複合物から形成される最終の触媒又は吸着剤の粒子の形状はそれらが適用される用途によって定められる。もし複合物が触媒用として望まれるならば該複合物は形成された粒子として使用することができ、あるいは、該形成された粒子は互に直接に、又は結合媒質を通して間接的に結合して、意図される触媒用として満足されるように、より大きな成形触媒とすることができる。最も普通の場合、複合物粒子は噴霧乾燥、ペレット化、押出しなどによるような種々の技術により互に結合される。触媒技術分野における慣用の技術を使用して複合物粒子を予め定めた所望のペレット、噴霧乾燥粒子又は押出物に成形するために典型的には結合剤を使用する。例えば複合物粒子と典型的には接触法の反応物に対して不活性であるマトリクス材料とを混合し、次いで所望の形状にペレット化又は押出すことができる。本発明の複合物の形状は本発明に対して臨界的ではないけれど個々の用途に関して重要である場合がある。

(22)

43

本発明の複合物から製造される触媒は典型的には該複合物と、任意の無機酸化物マトリクス成分でよい無機酸化物マトリクス成分との物理的混合物であり、ここに該無機酸化物マトリクス成分は例えば、無定形アルミノシリケート及びゼオライトのような触媒的に活性なシリカーアルミナ、粘土、シリカ、アルミナ、シリカージルコニア、シリカマグネシア、アルミナーボリア、アルミナーチタニアなど、及びそれらの混合物のような無定形触媒の無機酸化物を包含する触媒の処方に従来使用されているものである。該複合物は通常にはマトリクス成分と

混合し、次いで適当な触媒形状に形成する。  
例えば、アルミナ、シリカ、粘土などのような無機酸化物マトリクス成分は最終触媒中に、全触媒重量を基準にして約5重量%と約99重量%との間、好ましくは約5重量%と約95重量%との間、更に好ましくは約10重量%と約85重量%との間の範囲にわたる量において存在することができる。

該無機酸化物マトリクス成分は、ゾル、ヒドロゲル又はゲルの形態であることができ、かつ典型的にはアルミナ、シリカ、粘土及び／又は慣用のシリカーアルミナ触媒に使用されるもののようなシリカーアルミナ成分であり、そのいくつかの種類及び組成物は市販されている。該マトリクス成分はそれ自体が触媒的效果を奏するか、又は該マトリクス成分は実質的に不活性であることができる。或る場合には該マトリクスは「結合剤」として作用することがあるけれど、或る場合においては最終触媒は噴霧乾燥させるか、又は結合剤を必要とすることなく形成することができる。これらの物質はシリカとアルミナとのコゲル (cogel) として、又は予備成形し、かつ

予備熟成したヒドロゲル上に沈でんしたアルミナとして製造することができる。シリカは、上記のようなゲル中に存在する固体中における成分として存在することができる。例えば約5重量%と約40重量%との間、好ましくは約10重量%と約35重量%との間の量において存在することができる。またシリカはシリカ約75重量%とアルミナ約25重量%、又はシリカ約87重量%とアルミナ約13重量%とより成るコゲルの形態で使用することもできる。アルミナ成分は例えばシュードペーマイトのような種々のアルミナの不連続粒子から成ることができる。該アルミナ成分はブルナウエル (Brunauer)、エメット (Emmett) 及びテラー (Teller) の方法 (BET) により測定して1グラム当り約20平方メートル ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 以上、好ましくは  $145\text{m}^2/\text{g}$  以上、例えば約145ないし約  $300\text{m}^2/\text{g}$  の総面積を有する不連続粒子の形態であることができる。アルミナ成分の細孔容積は典型的には  $0.35\text{cc/g}$  以上である。該アルミナ粒子の平均粒径は一般的に10ミクロン以下、好ましくは3ミクロン以下である。アルミナはマトリクスとして単独で使うことができ、あるいは前述のようにシリカのような他のマトリクス成分と共に複合物として使用することができる。アルミナ成分は任意のアルミ

44

ナでよく、しかも好ましくは予備成形して、その表面積及び細孔構造が安定化するような、物理的形状とすることができる。このことはアルミナが、かなりの量の残留可溶性塩を含有する不純な無機ゲルに添加された場合に該塩が表面及び細孔特性を測定可能に変化させず、かつそれらの塩が、変化され得る予備成形多孔質アルミナに対する化学的侵食を促進することもないということを意味する。例えば該アルミナは適当な化学反応により形成され、スラリー熟成 (slurry-age) され、濾過され、乾燥され、洗浄して残留塩が除去され、次いで加熱されて該アルミナの発揮物含量が約15重量%以下に減少されたアルミナであることができる。更に、触媒の製造に当ってアルミナのヒドロゾルもしくはヒドロゲル、又は含水アルミナ スラリーを使用することができる。

噴霧乾燥、ペレット化、押出し、及びその他の適当な慣用の手段を包含する標準の触媒形成技術により、複合物粒子と無機マトリクスとの混合物を触媒用の最終形態に形成することができる。このような触媒は典型的には噴霧乾燥によって製造され、このような手順は触媒製造についての当業者に周知である。

本発明の複合物から触媒を製造する手順の例は下記のとおりである：ケイ酸ナトリウムを硫酸アルミニウム溶液と反応させてシリカ／アルミナ ヒドロゲル スラリーを形成され、次いで該スラリーを熟成させて所望の細孔特性を付与し、濾過して、かなりの量の、外来の、しかも好ましくないナトリウム イオン及び硫酸イオンを除去し、次いで水中にスラリー化する。該アルミナはアルミン酸ナトリウムと硫酸アルミニウムとを適当な条件下に反応させ、スラリーを熟成させてアルミナの所望の細孔特性を付与し、濾過し、乾燥し、水中に再スラリー化してナトリウム イオン及び硫酸イオンを除去し、次いで乾燥して揮発性物質の含量を15重量%以下に減少させることにより製造することができる。該アルミナは次いで水中にスラリー化し、適当量を不純シリカーアルミナ ヒドロゲルのスラリーと混合することができる。次いでこの混合物に複合物のモレキュラーシーブを添加することができる。所望の最終組成物を得るのに十分な量の核成分を使用する。次いで、該得られた混合物を濾過して残留する外来の可溶性塩の一部を該混合物から除去する。次いで該濾過された混合物を乾燥して乾燥固体を生成させる。該乾燥固体を次いで水中に更スラリー化し、洗浄して、望ましくない可溶性塩を実質的に除去する。次いで触媒を乾燥して残留水含量を約15重量%以下とする。触媒は典型的には焼後に回収する。

最終生成物において複合物及び無機酸化物マトリクス成分のほかに種々の他の種類のゼオライト、粘土、一般化炭素の酸化促進剤などを包含する、その他の物質を使用することもまた本発明の範囲内である。

本発明において採用することのできる代表的なマトリクス系は1973年5月2日発行の英国特許明細書第1,315,55

(23)

45

3号ならびに米国特許第3,446,727号及び第4,086,187号各明細書に開示されている。上記各特許明細書は参考として本明細書に組み入れる。

本発明を更に詳細に説明するために特に本発明の実施態様を示す。これは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例においてステンレス鋼製容器を使用した。該容器は不活性なプラスチック材、ポリテトラフルオロエチレンで内張りして反応混合物の汚染を防止した。一般的に複合物が結晶化される最終反応混合物は析出基材を添加するに先立つて、すべての試薬の混合物を形成し、次いで、析出基材を添加した。逆にまず析出基材を反応器に添加し、次いで外層を生ずるヒドロゲルを形成させるための試薬を添加することができる。次いで水熱結晶化が行われる。相の試薬が他の相の試薬によつて生成するも

46

のと異なる水熱結晶化動力学となる条件が存在する。上記状況において試薬が同時に組み合わせられ、動力学における相違により結晶成長のための析出基材が提供される。これを本明細書においては「微分結晶 (differential crystallization)」という。下記実施例102はこの技術を説明する。或る場合においては混合された試薬はそれらの同一性を中間混合物において保持し、その他の場合において試薬の若干又はすべてが化学反応に包含されて新規な試薬を生成する。用語「混合物」は両方の場合に適用される。更に、特定しない限り、各中間混合物ならびに最終反応混合物は実質的に均一になるまでかくはんする。

下記表Bは本発明の範囲の複合物を製造するために組み合わせることのできる異なる相の対の組合せを示す。

表 B 組 み 合 わ せ た 相

構造の種類	1 相	「他の相」					
		ALPO <sub>4</sub>	SAPO	MeAPO (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	MeAPO (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn)	ELAPO(EL= As, Be, B, Cr, Ga, Ge, Li, V, Ti)	ELAPO(EL= As, Be, B, Cr, Ga, Ge, Li, V, Ti)
	<u>大孔</u>						
1	他の相から	X	X	X	X	X	X
36		—	—	X	X	X	X
37	同上+ホウジャサイト 種々のX+Yゼオライト モレキュラーシーブ	—	X	—	X	X	X
46	「他の相」から	—	—	X	X	X	X
50	同上	—	X	X	X	X	X
	<u>中孔</u>						
11	同上	X	X	X	X	X	X
31	同上	X	X	X	X	X	X
40	同上	X	X	X	X	X	X
41	同上	X	X	X	X	X	X
	<u>小孔</u>						
14	同上	X	X	X	X	X	X
17	同上+オリオナイト	X	X	X	X	X	X
18	「他の相」から	X	X	X	X	X	X
33	同上	X	X	X	X	X	X
34	同上+キャバザイト	X	X	X	X	X	X
35	同上+レビナイト	—	X	X	X	X	X
39	「他の相」から	X	X	X	X	X	X
42	同上+リンデ型A	—	X	—	—	X	X
43	「他の相」から+ギスモンジン	—	X	X	X	X	X
44	「他の相」から+キャバザイトライク	—	X	X	X	X	X
47	「他の相」から	—	—	X	X	X	X
	<u>非常に小孔</u>						
16	「他の相」から	X	X	X	X	X	X
20	同上+ソーダライト	X	X	X	X	X	X

本発明に包含される広範囲の複合物の説明として、水熱

50 結晶化法による別のモレキュラーシーブの析出基材上の



(24)

47

外層としての、1種のモレキュラーシーブを析出する本明細書記載の技術を使用した、構造還元 (constructive reduction) による2相複合物を下記表Cに説明する。

表Cの複合物は表に示したモレキュラーシーブ析出基材と外層とを使用する。各析出基材は参照される先行技術に開示されている手順を使用して予備成形した。外層は下記的一般手順にしたがって製造し参照した先行技術にしたがって改変する。

ゲルは第一容器において参照先行技術において引用したテンプレート剤の指示量を溶解することにより製造する。次いで、もしシリカ原料を使用するならばその指示量を、もし使用しないならばアルミニウム及びリン原料を先行技術にしたがって添加する。もしシリカを使用するならば、次いで第二容器において、水和酸化アルミニウム (シユードベーマイト相、 $Al_2O_3$  74.2重量%、水25.8重量%) の、参照先行技術において指示された量、及びリン酸 (85%) のようなリン源の指示量、金属塩の指示量及び特定量の水を十分に混合する。次の工程におい

48

て、該第一容器中の混合物を、第二容器中のアルミナ、リン酸及び金属塩 (もし使用するならば) のスラリーに添加し、次いで該混合物を追加の時間にわたって混合して、析出基材の処理に使用されるゲルを形成させる。もし1個のみの容器を使用するならばゲルの粘稠性が達成されるまで内容物を適当に混合する。

複合物を形成するに当つては、ゲルと析出基材との十分な混合物を250ccのポリテトラフルオロエチレンでライニングしたステンレス鋼製反応器に入れ、静止的に (かしくは操作なしに) 約5~24時間にわたり200℃において蒸解する。蒸解の複合物生成物を冷却し、存在する上澄液をデカントする。固体生成物を水で数回洗浄し、最後に空気乾燥する。

表Cに示す重量比は析出基材相対外層の比である。個々の複合物、又は複合物の群 (各群は水平線により分離して示す) が有する孔径を基準にした孔径によつて特徴づけられる複合物に再して種々の使用効果が引用されている。

表			C
外層	析出層	重量比 <sup>a</sup>	使用効果
中孔			群に対して
SAPO-11 <sup>10</sup>	ALPO-11 <sup>11</sup>	1	・オレフィンオリゴマー化に対してどちらの相よりも活性
SAPO-31 <sup>12</sup>	ALPO-31 <sup>13</sup>	2	
SAPO-41 <sup>14</sup>	ALPO-41 <sup>15</sup>	1.22	
MnAPSO-11 <sup>16</sup>	ALPO-11	1	・FCC、ハイドロクラッキング及びリホーミングに対するオクタンブースト触媒としてどちらの相よりも活性
ZnAPSO-11 <sup>17</sup>	ALPO-11	2.33	
MnAPSO-11	ZnAPO-11 <sup>18</sup>	3	
CoAPSO-11 <sup>19</sup>	ZnAPO-11	5	・異性化触媒としてPtとの組合わせにおいて、より活性
			群に対して
CoAPO-11 <sup>20</sup>	ALPO-11	3	・高度に選択的な酸化触媒
CoAPSO-31 <sup>21</sup>	ALPO-31	3	・低いホットスポット触媒
MnAPO-11 <sup>22</sup>	ALPO-11	1	・選択率／活性に対する改良触媒 ・改良2官能性酸／金属触媒 ・改良2官能性酸／金属触媒 フリーデルクラフツ触媒 ・改良2官能性酸／金属触媒 ・高度に活性な遊離基触媒
MnAPSO-31 <sup>23</sup>	ALPO-31	1.5	
CoAPSO-11 <sup>24</sup>	ALPO-11	8	
CoAPSO-41 <sup>25</sup>	ALPO-41	4	
SAPO-11	CoAPSO-11	0.5	
SAPO-11	CoAPO-11	1	・迅速吸着及び脱着法に対する多くの化学薬品の選択的吸着
SAPO-11	SAPO-11	1	
SAPO-11	FeAPO-11	1	
SAPO-11	AlAPO-11	3	
CoAPSO	ALPO-31	2	
SAPO	ALPO-31	1	群に対して
大孔			群に対して
SAPO-37	Y-82 <sup>26</sup>	1	・どちらかの相よりも更に選択性かつ活性なFCC触媒
同上	X <sup>27</sup>	2	
同上	LZ-10 <sup>28</sup>	1.22	

(25)

		49	50
外層	析出層	重量比 <sup>a</sup>	使用効果
ZAPSO-37 <sup>22</sup>	Y-82	1.5	
同上	X <sup>20</sup>	1.5	
同上	LZ-210 <sup>21</sup>	1.5	
SAPO-37	酸		
	洗浄LZ-210	3	
SAPO-37	MnAPSO-37 <sup>22</sup>	9	
CoAPSO-37 <sup>23</sup>	SAPO-37	0.75	
CaAPSO-37	Y-82	1	
		小孔	群に対して
SAPO-34	ALPO-34 <sup>25</sup>	2	・縮合反応の高度に選択性の触媒
同上	酸洗浄したキャバサイト	1	
CoAPSO-34 <sup>26</sup>	ALPO-34	5.67	
MnAPSO-34 <sup>27</sup>	同上	2	
SAPO-17 <sup>28</sup>	エリオナイト	1	
同上	ALPO-17 <sup>29</sup>	0.95	
ALPO-11	SAPO-11	1	・オレフィン重合触媒としてのSAPO-11の改良された活性の維持
ALPO-11	MnAPO-11	2	・増大された形状選択性を有する還元蒸餾触媒
ALPO-11	ZnAPO-11	2	・FCC用に増大された寿命を有する流動床触媒
ZnAPO-11 <sup>30</sup>	MnAPO-11 <sup>31</sup>	1	

9. 析出基材對外層の重量比、すなわち  $\frac{\text{析出基材}}{\text{外層}}$

10. 米国特許第4,440,871号明細書の実施例15~22参照。
11. " " 4,310,440号 " " 32~36 "
12. " " 4,440,871号 " " 51~53 "
13. " " 4,310,440号 " " 54参照。
14. " " 4,440,871号 " " 54参照。
15. 1986年6月30日出願の同時係属米国特許出願通番第880,059号明細書参照。
16. ヨーロッパ特許公告0,161,490号明細書実施例24~27参照。
17. " " 0,158,975号 " " 10及び11参照。
18. 米国特許第4,567,029号明細書の実施例55,56参照。
19. ヨーロッパ特許公告第0,161,489号明細書の実施例32~35, 37, 38, 40~45, 及び49~53参照。
20. 米国特許第4,567,029号明細書の実施例93~96参照。
21. ヨーロッパ特許公告第0,161,489号明細書の実施例97及び99~103参照。
22. 米国特許第4,567,029号明細書の実施例72~75参照。
23. ヨーロッパ特許公告第0,161,490号明細書の実施例72~75参照。
24. ヨーロッパ特許公告第0,161,489号明細書の実施例32~35, 37, 38, 40~45, 及び49~53参照。
25. CoAPSO-41製造の製造に対して下記実施例105参照。
26. ユニオン カーバイド社発売
27. ユニオン カーバイド社発売のX-タイプ ゼオライト モレキュラーシーブ、特に  
タイプ13X: 式:  
$$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{108}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$$
28. ユニオン カーバイド社によりカナダ特許第1,131,195号明細書に開示されている、さきにUHPYと呼ばれた低ナトリウムYゼオライトモレキュラーシーブ。
29. ZAPSO-37の製造に対して実施例108参照。
30. 上記脚注27参照。

(26)

51

52

31. ユニオン カーバイド社発売の低ナトリウムY型ゼオライトモレキュラーシーブ。  
米国特許第4,534,853号及び第4,503,023号各明細書参照。
32. MnAPSO-37の製造に対して下記実施例107参照。
33. CoAPSO-37の製造に対して下記実施例106参照。
34. 製造に対する米国特許第4,440,871号明細書の実施例32~38参照。
35. ALPO-34の製造に対して下記実施例109参照。
36. 製造に対するヨーロッパ特許公告第0,161,489号明細書の実施例84~90参照。
37. 製造に対してヨーロッパ特許公告第0,161,490号明細書の実施例6~8,11,及び12参照。
38. 製造に対して米国特許第4,440,871号明細書の実施例25~26参照。
39. 製造に対して米国特許第4,310,440号明細書の実施例42~45参照。
40. 米国特許第4,567,029号明細書参照。
41. 米国特許第4,567,029号明細書参照。

## 実施例 1

本実施例における複合物は析出基材としてYモレキュラーシーブを、そして外層としてSAPO-37を使用する。析出基材として使用されるYモレキュラーシーブはY-62 (ユニオン カーバイド社から発売される) モレキュラーシーブの工業用ロットから製造した。該モレキュラーシーブは下記のように処理した:

- (a) 数回アンモニウム交換してNa<sub>2</sub>O含量を2.24%から 20 0.32%までに低下させ;
- (b) 得られたアンモニウム交換したY-62を下記のようにしてテトラメチルアンモニウムクロリド (TMACI) により更に交換した: 60.0gのTMACIを60ccの水に溶解させてpH4.9を有する溶液を生じさせ; この溶液に十分なテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 5水和物 (TMAOH. 5H<sub>2</sub>O) を添加しpHを7.2に上げた。次いで該アンモニウム交換したY-62の60.0g (無水物基準) を上記溶液に添加し、次いでスラリーを室温において45分間かきまぜた。処理されたゼオライトを採集し、洗浄し、次いで 30 新鮮な溶液を使用して更に2回TMAOH. 5H<sub>2</sub>O交換に供した。最終TMACI. 5H<sub>2</sub>O交換したYにTMAYの記号を付した。SAPO-37ゲルを下記のようにして製造した: TMAOH. 5H<sub>2</sub>Oの5.5gを容器NO. 1におけるテトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液 (40%水溶液) 50 8.5gに溶解させた。次いでヒュームドシリカ (Cab-O-Sil EH5) (94.5重量%SiO<sub>2</sub>, 5.5重量%H<sub>2</sub>O) 19.05gを上記溶液中においてスラリー化し、次いで、約20分間かきまぜた。酸化アルミニウム水和物 (シユードペーマイト相, 74.2重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25.8重量%水) 68g、リン酸 40 (85%) 115.3g及び水84gを容器NO. 2中において完全に

混合した。次いで容器NO. 1中の溶液を容器NO. 2中のアルミナ及びリン酸のスラリーに添加し、該組合せを更に追加の30分間混合して改質Y-62 (TMAY) の処理に使用されるSAPO-37を生成した。

TMAY14gを上記のSAPO-37ゲル200gと混合し、次いで該混合物を250ccのポリテトラフルオロエチレンでライニングしたステンレス鋼製ポンプに入れ、次いで約2時間にわたり200℃においておだやかに蒸解した。この蒸解生成物を冷却し、上澄液をデカントした。固体生成物を数回水洗し、最後に空気乾燥した。

## 実施例 2 及び 3

本実施例は実施例 1 において使用したSAPO-37ゲルをくり返し使用して本発明の複合物の二つ又はそれ以上のバッチを行うことができたことを立証する。

実施例 1 のようにして製造した新鮮なゲルを新鮮なTMAYと共にスラリー化し、蒸解し、次いで複合物に形成した。特定的にはTMAYを実施例 1 に記載のようにして、ただし反応を200℃において5時間行つた点を除いてゲルと反応させた。反応混合物を冷却し、上澄液をデカントし、第1回処理の複合物を採集し、洗浄した (実施例 2 の複合物)。次いでこの上澄液165gを新鮮なTMAY11.6gと混合し、該混合物を200℃において20分間におだやかに蒸解した。反応混合物を冷却し、固体を採集し、水で数回洗浄し、第2回処理の複合物を採集し、洗浄した (実施例 3 の複合物)。

実施例 2 及び 3 を表Dにおいて更に特徴づける。表Dは或る程度のプロセス条件、回収された生成物の濃度及び 40 相対X線粉末回折図形の見地による:

表 D

## 実施例

番号	時間(h)	温度(℃)	析出基材	重量(g) <sup>(1)</sup>	ゲル重量(g) <sup>(2)</sup>	生成物重量(g) <sup>(1)</sup>	%XRD <sup>(3)</sup> 結晶度
2	5	200	TMAY	14	200	16.9	102.8
3	20	200	TMAY	11.6	165	15.0	107.4

## 表の脚註

(1) 析出基材及び生成物の重量は無水物基準で示す。

(2) すべての生成物に対するゲル組成(実施例 1 の記載参照)は一定に保った:

(27)

TPAOH(40%)	63.5%
TMAOH, 5H <sub>2</sub> O	0.69%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5%
ヒュームドシリカ	2.4%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	14.4%
水	10.4%

54

(3) 出発析出基材の結晶度に比例するX線回析結晶度。

実施例4～12

ス条件の変動を除いて実施例1の手順にしたがつて実施例4～12を行った：

下記表Eに示される析出基材組成、試薬濃度及びプロセ

表 E

実施例番号	蒸解		析出基材	重量(g)	ゲル重量(g)	生成物重量(g)	%XRD <sup>(3)</sup> 結晶度
	時間(h)	温度(°C)					
4	24	200	TMAY	14	200	25.6	104.1
5	2	200	TMAY	13.8	197.5	18.1	69.8
6	4	200	TMAY	13.8	197.5	15	82.0
7	6	200	TMAY	13.8	197.5	21.4	103.2
8	24	200	TMAY	13.8	197.5	28.3	100.5
9	6	200	Y-62	14	200	20.7	107.4
10 <sup>(4)</sup>	5	200	LSY-62 <sup>5</sup>	28	400	39.0	88.2
11	8日	80	TMAY	6	80	8.0	53.7
12	8日	80	Y-62	6	80	10.4	41.9

表の脚註

(1) 析出基材及び生成物の重量は無水物基準で示す。

(2) 全生成物に対するゲル組成(上記実施例1の記載参照)は一定に保った：

TPAOH(40%)	63.5%
TMAOH, 5H <sub>2</sub> O	0.69%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5%
ヒュームドシリカ	2.4%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	14.4%
水	10.4%

全ゲル重量に対する重量%として示す

(3) 出発析出基材の結晶度に比例するX線回析結晶度

(4) 100%H<sub>2</sub>O(湿度)において1時間にわたり600°Cで逐次的に蒸気処理した。

(5) 低ナトリウムY-62

下記の化学分析表Fは上記実施例1～12の化学分析と複合物及び析出基材組成物について若干の結晶学的データ

を示す。

表 F

実施例番号	蒸解時間(h)	析出基材	化学分析							単位セル寸法 <sup>3</sup>	%XRD結晶度 <sup>2</sup>
			%C	%N <sub>2</sub>	%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%SiO <sub>2</sub>		
1	2	TMAY	5.45	4.12	5.69	0.41	28.93	6.42	48.91	24.791	81.6
2	5	TMAY	7.93	3.85	4.67	0.29	28.00	14.35	40.37	24.764	102.8
3	24	TMAY	9.59	3.54	4.11	0.22	28.31	19.06	35.50	24.772	104.1
4	20	TMAY	9.51	4.12	5.27	0.21	24.40	12.49	44.33	24.805	107.4
5	2	TMAY	3.48	3.35	5.47	0.25	31.80	8.94	47.33	24.756	69.8
6	4	TMAY	7.89	3.65	5.06	0.24	26.97	12.49	43.23	24.747	82.0
7	6	TMAY	8.98	3.27	4.67	0.23	27.42	14.82	40.26	24.752	103.2
8	24	TMAY	11.33	3.17	3.85	0.23	27.86	18.69	35.33	24.745	100.5
9	6	Y-62	8.70	3.17	4.47	1.53	28.44	14.57	39.60	24.738	107.4

(28)

55

56

実施例 番号	蒸解時 間(日)	析出基材	化学分析							単位セル 寸法 <sup>3</sup>	%XRD結晶度 <sup>2</sup>
			%C	%N	%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%SiO <sub>2</sub>		
10	5	LSY62	10.73	3.76	4.87	0.11	26.44	15.82	38.83	24.768	88.2
11	8日	TMY	4.79	3.07	3.80	0.49	35.21	20.12	32.39	24.756	53.7
12	8日	Y-62	7.57	2.60	3.43	1.06	34.04	23.64	26.83	24.754	41.9
析出基材組成											
1-8&11		TMY	3.49	5.17	8.06	0.32	21.42		61.25	24.860	100
9&12		Y-62			9.70	2.24	22.40		66.20	24.760	100
10		低ソーダ Y-62			10.70	0.36	22.00		65.90	24.750	100

## 表の脚註

1. %N=非アンモニア窒素分析
2. 出発析出基材の結晶度に比例するX線粉末回折結晶度  
X線回折ピーク面積=非か焼物質について得られた5個の主要な水不感受性ピークの和
3. 単位セル寸法は非か焼物質について測定した。

表D、EおよびFに、実施例1-12のSAPO-37を含有する組成物の合成、関係する付着基体組成物およびそれらの分析の一部を要約する。その合成における付着基体およびゲル重量についての情報ならびに時間の関数として得られる生成物の量およびX線結晶性についての情報が提供される。実施例1-10のゲル、200グラムと実施例1および3-9の付着基体、約14グラムの相対的な量比は、付着基体を使用しないSAPO-37の合成についての以前の経験にもとずいて選ばれた。指定の値において、SAPO-37相の最大収量の期待値は、使用した付着基体の重量に等しい。従って、予想されたSAPO-37相の成長が起こるならば、生成物は約50%の付着基体と50%のSAPO-37相を含有するはずである。表に示すこれらの実施例のデータを検討すれば、わずか2時間あとで、固体生成物の重量(実施例1)は最初に使用した付着基体の重量から変わっておらず、成長が僅かしか起こっていないことを示している。得られた生成物の結晶性は出発の付着基体と同様僅かに81.6%であり、付着基体が少し分解しているか、無定型相が付着していることを示している。5時間の熟成のあとに得られた生成物(実施例3)は、最初の付着基体重量から2.9グラムの重量増加があることから、若干の成長の証拠を示し、またX線分析により少量のSAPO-5不純物を伴って完全に結晶性であった。純粋のSAPO-5に比較したピーク面積にもとずいて、5時間の試料は、この不純物を約10%含み、試料の残部は、YゼオライトおよびSAPO-37の代表的なX線粉末回折パターンを示した。24時間熟成生成物(実施例4)の収量は、固相のかかなりの成長があつて付着基体に対して11グラム以上の重量の増加があつたことを示唆している。この生成物はまた完全に結晶性であり少量のSAPO-5不純物を含有していた。

5時間生成物(実施例3)および24時間生成物(実施例4)中の少量のSAPO-5の存在はSAPO-37を含むこれらの複合物の合成において変則的なものと考えられる。後のすべての調製物(実施例5-12)はこの不純物を含ま

ないからである。

上記の化学分析表は、2時間の調製物(実施例1)の場合、熟成生成物中に約6.42%の燐の存在と、付着基体に対して21.42%から28.9%へのアルミニウム含有量の増加を示している。シリカ含有量は61.3%から48.9%に減少した。熟成時間が長いと、生成物の燐含有量は5時間(実施例3)で14.4%、24時間(実施例4)で19.1%にさらに増加した。5時間および24時間の熟成時間では、アルミナ含有量は約28%と一定のままであったが、シリカ含有量は、それぞれ40.45%および35.5%とさらに低下した。

実施例1、3および4のSAPO-37含有複合体生成物の分析研究の結果は、次のように要約できる。SAPO-37ゲル中で低ソーダTMA交換Y-62付着基体の2時間の熟成のあと、SAPO-37相の成長の明確な証拠はなかった。X線分析は若干の結晶の分解が起こったことを示唆しており、赤外スペクトルは存在する燐がゼオライトの結晶構造内に組み込まれている証拠のないことを示している。5時間の熟成のあと、付着基体の最初の重量に対するわずかな重量増加で、若干の成長が証明される。この熟成の長さでは、付着基体は完全にもとの結晶性に戻った。明らかに、各Y付着基体の結晶の外側に若干のSAPO-37の成長が起こっている。これはこの材料のX線粉末回折が少量のSAPO-5不純物を除外してYとSAPO-37だけのパターンを示すからである。

24時間の熟成のあと、結晶性物質のかかなりの成長が起こり、生成物の重量はもとの付着基体に対して約2倍になった。このことは、外側の層すなわちマンツルの厚さが熟成時間によって変化し例えば24時間熟成の生成物は5時間熟成の生成物より厚くなることを明確に示している。

\*\*\*

流動接触分解は、米国でのガソリン生産の主な源泉である。これは一般に分解塔のライザー反応器部分で原料、例えば代表的には真空ガスオイルに触媒を接触させて循

(29)

57

環することによって実施する。ライザー反応器の温度は約500℃ (932°F) である。反応は数秒以内に終わる。反応は原料と触媒が反応器の温度に達成した時に完了している。触媒はストリッパー内で生成物から分離され、再生器に入り、ここで触媒は空気と水蒸気で約760℃ (1400°F) に加熱される。再生された触媒は反応原料流に再び加えられる。分解反応は次の生成物を作る：ガソリン、軽質サイクルオイル、重質サイクルオイル、コークスおよびガス。生成物の約60容量%はガソリンであり、約20容量%は軽質サイクルオイル、約10容量%は重質サイクルオイル、約4-6重量%はコークス、残りがガスである。この方法の選択性は、反応原料として導入した原料（真空ガスオイル）から造られるガソリンまたはガソリンおよび軽質サイクルオイルで測定される。

現在使用されるFCC触媒はほとんど全部分解触媒としてゼオライトを含んでいる。このゼオライトの約98%はゼオライト-Y型である。ゼオライト-Yは、ファウジャサイト結晶学的骨格を有する。これはアルミン酸結晶や珪酸塩の原料の水添結晶化で製造する。その製造と性能の特定の説明はラボの前記文献の第11章、615-664頁に述べられている。

市販のFCC-Y型のゼオライトのうちの幾つかは18重量%というかなりの量の焼成稀土類酸化物を含んでいる。それらは頭字語“CREY”で知られている。他の特に望ましい分解触媒は、USYまたはY-82として知れている安定化されたYである。

この触媒を使う方法においては、触媒は再生器内で、代表的には空気存在で760℃以上の温度で相当量の水蒸気で処理する。再生器の温度は反応器の温度よりずっと高い。水蒸気および空気による処理の目的は、クラッキング反応工程で付着するコークスの燃焼による触媒の再生を助けることである。

触媒から効率よくコークスを除く必要性は、触媒が優れた熱安定性と水熱安定性を有することを要求する。この工程の厳しい条件は、極端に丈夫な組成物を要求する。これらの触媒は、典型的に3ないし6か月の寿命を有する。FCC工程に極めて重要なのは、反応器内での滞留時間と、約8 Åの孔径をもつ1-5ミクロンの大きさのゼオライト微結晶の内部に存在する曲がりくねった拡散の問題である。分解工程は、触媒の酸性の微結晶（ゼオライトY）の存在で高温で行われる。反応原料が触媒といっしょにまたはその中で極めて長時間を過ごす、前述の好ましくない二次反応が起こり、コークスやガスのような不要な副生物を生成する。その上、ガソリンのオクタン価が下がる。触媒の結晶のなかでの原料と反応生成物の曲がりくねった拡散は、存在する分子の大部分の接触時間を増し、明確に規定された工程パラメーターとしての滞留時間を確定する道具である空間速度に頼る能力を減少させる。ガソリン製品を選択的に製造する触媒の総合能力に対する触媒活性の敏感性は、滞留時間や触媒

58

／油の比を含む工程条件に触媒の酸性を関係づけることによって一部分だけ決定できる。その特性によって、コークスを多く造る触媒もあり、ガスを多く発生させるものもある。得られる結果に対する曲がりくねった拡散の役割は、工程条件を関係づけることへの考慮を要求する。

最近、オクタン価はガソリンの製造において重要な技術的問題になってきた。米国における国家的基準としての無鉛ガソリンの進展で、できるかぎりオクタン価の高いガソリンをFCC法で造ることが望まれるようになってきた。

FCCで造ったガソリンの大部分は、米国ではオクタン価を上げるのに使用される。最近の調査で米国出生産されるガソリンの約35%はFCC法によることがわかった。FCCガソリンは、約86.5-87.5のオクタン価をもち、米国ガソリンのオクタン・プールは約85.9のオクタン価を有している。このオクタン価の差は有意と見做される。その結果、FCCガソリンは他の低オクタンガソリン原料のオクタン価を上げるのに極めて有用であることになる。EPAによって委任されている鉛の量を達成し、自動車の規格に合うように米国ガソリンオクタン価を88以上に上げるためには、改質、異性化、アルキル化およびFCCのような精製工程で得られるガソリンのオクタン価を上げる成分に強く依存する必要がある。

現在のオクタン価向上のためのFCC触媒は、水蒸気で安定化した触媒を含むYゼオライト（しばしば“USY.”と呼ぶ。USYまたはUS-Yは超安定Yの頭字語である。その性質および製造性は、前述のラボの102、164、249および318-329頁に述べられている。）に頼っている。USYの性能を焼成稀土類Y（CREY）ゼオライトに比べた場合、ガソリンの製造に使われる量の多いUSYの方が、オクタン価を上げると同時にコークスの生成量を下げる。ガソリンの選択性を上げるのには、USYはCREYほど有効ではないようである。ガソリン選択性（収率）は、典型的にガス生成量の増加（液体に比べて）を伴う。その上、USY系の触媒は、ガソリン製造に避けられない環境条件である水蒸気中で急激に不活性化される。その結果、USYは短時間でCREY触媒よりも活性が下がる。USYの活性は触媒中で高濃度のUSYを使用することによって向上できるが、これはコストが嵩み、耐摩耗性の低い触媒になる。別の方法は、カチオン交換で少量の稀土類を適用することである。しかし、そのような方法はオクタン価の低いガソリンを与える。

USY触媒は、オレフィンがかなり多く芳香族が少し少ないガソリンを生成するので、CREY触媒より優れている。オレフィン分が多いと、オクタン価が高くなる。オレフィン性の向上は、FFCC用途でのUSYゼオライトにおける酸性部位の減少と極性低下を伴い、CREY系触媒に比べて低い水素移動活性を与えることになる。水素の移動は、下記の仕切に従ってオレフィンを消費しパラフィンおよ

(30)

59

び芳香族化合物を生成する。

3 オレフィン + 1 ナフテン → 3 パラフィン + 1 芳香族化合物。

オレフィンと芳香族化合物は高オクタンガソリン成分であるが、オレフィン3分子は破壊されて1分子の芳香族化合物を生成するので、この水素移動反応によって、正味のオクタン価の低下が起こる。CREYを含む触媒はFCCの条件において最高の酸性部位濃度および反応原料濃度を有し、そのどちらもH<sup>+</sup>移動率を高くする。FCC条件への露出の延長を反映するように予め水蒸気処理したUSYは、ゼオライト系の分子篩製品に変成され、これは酸性部位濃度も反応原料濃度も極めて“低い”。すなわち、USY FCC触媒は、この二次水素化物移動活性を欠いており、CREY含有触媒を使って造られるよりもオレフィン分が多く、オクタン価の高いガソリンを得る。ラボの“ゼオライトの化学および触媒活性における統一原理”*“Cat. Rev.-Sci. Eng.”* 23 (1 & 2) 293-313頁 (1981年) を参照されたい。

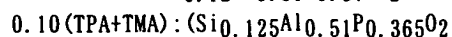
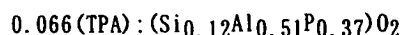
USY含有触媒は二次分解活性の増加によって高オクタンガソリンを低収量で生産するが、CREY含有触媒はもう一つの二次反応である水素移動の増加によって高収量で低オクタンガソリンを得る。両方の二次反応を減らすことによってこれらの触媒の好ましい特性を利用し、かつその欠点を利用しないことが望ましい。

本発明の触媒は、極めて優れた流動接触分解 (FCC) 触媒である。さらに詳しくは、本発明の複合触媒は、オクタン価向上剤として使用できる。本発明の複合体の或るものはオクタン価向上のための最も進歩したFCC触媒を構成する。

ここに説明するのは、USY触媒とCREY触媒のそれぞれの長所を作り上げ、USY触媒およびCREY触媒の使用で最も有利と思われるものよりも典型的に優れた結果を与え、しかもそれらの欠点を持ち越さない分子篩触媒である。これは上記のような二次反応を最小にする本発明の複合多相触媒の一つの使用によって達成される。

特に好ましい複合体の組み合わせは、SAPO-37と、Y-82およびY-62のようなゼオライトY分子篩との組み合わせである。SAPO-37とYゼオライトはファウジャサイト構造を有する。この組み合わせは、後記するように流動接触分解 (FCC) において極めて優れた触媒性質をもつ複合体を形成する。

本発明のこの特に好ましい複合体構造は、SAPO-37に隣接して結合したゼオライトYの相から成る。SAPO-37の調製に関する詳細は前記の米国特許第4,440,871号の実施例42、43および44に記載されている。それには無水物換算で下記の式を含めている：



“合成したての”SAPO-37のX線粉末回折データは、米国特許第4,440,871号の第52欄の表XVIに記載されてい

60

る。

SAPO-37は、孔径の大きいシリコアルミノ珪酸塩と呼ばれる。米国特許第4,440,871号の第51欄の37-39行目に示されているように、孔の名目上の孔径は約6.2オングストロームより大きく、孔の寸法は名目上0.8nmである。SAPO-37の骨格位相は、ファウジャサイト構造に従っている。“本質的に経験的な組成”は、 $mR : (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ であり、ただしRは結晶内の孔の系中に存在する例えば米国特許第4,440,871号<sup>42</sup>の実施例42-44に示される少なくとも一種の有機テンプレート剤を示し、mは代表的に0ないし0.3の値をもち、 $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ の1モルあたり存在するRのモル数を示し、x、yおよびzは正四面体酸化物として存在するそれぞれ珪素、アルミニウムおよびリンのモル分率を示す。この分率は、本特許の図面の第1図の三成分系図の点A、B、C、DおよびEで定まる五角形の組成領域内<sup>42</sup>特に記載されているのは、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシドおよびテトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシドとテオラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物の混合物である。それぞれのイオンはテンプレート剤と見做される。

好ましくは第2図のa、b、c、dおよびeで定まる五角形の組成領域内にあるようなものである。SAPO-37分子篩は、米国特許第4,440,871号の表XVに示されるd-面間隔を少なくとも含む特徴的なX線粉末回折パターンを有する。さらに、合成したての結晶性SAPO-37は、そのような合成の結果として存在する少なくともいくつかの有機テンプレート剤を除くのに充分な高温で焼成してもよい。

SAPO-37はファウジャサイト構造族に属するので、本発明の多相複合体を造るのにこの族の他の一員のいずれとも結合できる。ファウジャサイト構造族の例示的な構成員は、ファウジャサイトやゼオライトXおよびYの多くの変形のような天然および合成の比較的安価なゼオライトである。ファウジャサイト構造を有するゼオライトの例は下記の通りである：AgX、AgY、AlHY、BaX、BaY、Be-Y、Ca-ゲルマニック近ファウジャサイト、CaHX、Ca-X、Ca-Y、CdX、CdY、CeY、CoX、CoY、CrY、CsX、CsY、Cu-X、Cu-Y、ジエチルアンモニウムY、エチルアンモニウムY、Fe-X、Fe-Y、IAX群、IAY群、IIAY群、HY、KX、KY、La-X、La-Y、LiX、LiY、LZ-10、LZ-210、MgHY、MgNaX、MgNaY、MgNH<sub>4</sub>Y、MgX、MgY、MnX、MnY、Naゲルマニック近ファウジャサイト、Na-X、Na-Y、NH<sub>4</sub>ゲルマニック近ファウジャサイト、NH<sub>4</sub>X、NH<sub>4</sub>Y、Ni-X、Ni-Y、稀土類X、稀土類Y、RbX、RbY、SrX、SrY、水蒸気安定化または超安定Y、テトラメチルアンモニウムY、トリエチルアンモニウムY、X、Y、Y-62、Y-82、Zn-XおよびZn-Y。これらのうちどれでも付着基体または制御された条件下で付着した外側層として働きうる。XおよびY族のゼオライトのような

(31)

61

ファウジャサイト系の多くは、前述のように大量生産され、また本発明の複合体の製造に使用される成分のうちでいちばんコストが低いので、好ましい付着基体を示すものである。

#### 触媒の調製

前記実施例1-12およびこれらの実施例に付随する表D-Eに述べた複合分子篩を、ミクロン活性試験(MAT)での触媒性を評価するためにFCC触媒に配合した。一般に、すべての触媒は極めて類似した方法で調製したが、それは分子篩、不活性マトリックスおよびカオリン粘土の混合物をシリカ系結合剤で結合させるものである。結合した混合物を押し出し、典型的には1/16"の押し出し成形物とし、次に乾燥し、粉碎し、篩い分けて60ないし100メッシュの範囲の触媒の粉碎粒子を得た。以下特記しない限り、すべての触媒は、無水物換算で18%の分子篩、62%のカオリンマトリックスおよび20%のシリカ系結合剤を含むように調製された。(本発明の)SAPO-37およびSAPO-37/Yゼオライト複合体を含む触媒の場合、これらの分子篩の焼成されていない形を使用してすべての触媒を調製するのが非常に重要であることがわかった。焼成されていない形では、SAPO-37およびSAPO-37/Yゼオライト複合体は水中で安定であり、押し出し成形物の形成のために水の使用を含む触媒配合工程に耐えることができる。しかし、焼成した形では室温での水の存在は、分子篩の分解をもたらす。押し出し物を成形し、乾燥し、粉碎したSAPO含有触媒は、SAPO骨格に全く

62

またはほとんど損害を与えない下記の後続の水蒸気処理工程で除去される。

FCC触媒の調製に含まれる方法を下記に説明する。

#### 実施例13

触媒基材を、62重量%のカオリンマトリックス、20重量%の珪素系結合剤および18重量%の上記実施例1のSAPO-37含有複合体を含むように調製した。これを達成するには、9.0グラム(無水物換算)のSAPO-37/TMAY複合体を未焼成の形で31.0グラムのカオリン粘土と混合した。Ludox<sup>TM</sup>LS (40%SiO<sub>2</sub>ゾル、デュポン販売)として珪素10 0グラムを少量の10%酢酸アンモニウム水溶液の添加でゲル化し、次にこのゲル化したシリカゾルを粘土/SAPO混合物と混ぜた。これに約25ccの水を加えて押し出し可能なペーストを作りこれを押し出して1/8"の押し出し成形物を得た。押し出し成形物を100℃で乾燥し、粉碎し篩い分けて60ないし100メッシュ(米国)の範囲の粒度の触媒粒子を得た。この篩い分けた触媒の部分を4つの等重量の部分に分け、次にMAT試験に先立って種々の温度で破壊的に水蒸気処理して工業的なFCC再生機で経験する水熱環境をスティムレートし、またSAPO含有触媒の場合にはそれまでもとのまま残っていたテンプレート剤を除去した。

この触媒の調製に関するさらに詳細は、下記の表Gの脚注に述べる。表Gに記載した他の触媒は上記の方法でただし表に注記した改変法で調製した。

表 G

モレキュラーシーブ 実施例番号	触媒 <sup>1</sup> 実施例番号	予熱処理 <sup>2</sup> 態様	スチーム脱活 時間	温度℃	注
1	1A	B	2	760	SAPO-37複合物
//	1B	B	2	785	//
//	1C	B	2	810	//
//	1D	B	2	840	//
3	3A	B	2	760	//
//	3B	B	2	785	//
//	3C	B	2	800	//
//	3D	B	2	840	//
4	4A	B	2	760	//
//	4B	B	2	785	//
//	4C	B	2	810	//
//	4D	B	2	840	//
2	2A	A	2	760	//
6	6A	A	2	760	//
7	7A	A	2	760	//
8	8A	A	2	760	//
5	5A	B	2	760	SAPO-37再使用ゲルからの複合物
//	5B	B	2	785	//
//	5C	B	2	810	//
//	5D	B	2	840	//



(32)

モレキュラーシーブ 実施例番号	63 触媒 <sup>1</sup> 実施例番号	予熱処理 <sup>2</sup> 態様	スチーム脱活 時間 温度℃	64	注
9	9A	A	2 760	SAP0-37	Y-62折出基材からの複合物
//	9B	A	2 790		//
10	10A	D	2 760	SAP0-37	排気前にスチーム安定化した複合物
//	10B	D	2 790		//
//	10C	D	2 810		//
//	10D	D	2 840		//
11	11A	A	2 760	低温処理	//
//	11B	A	2 790		//
12	12A	A	2 760		//
//	12B	A	2 790		//

脚注:

1. すべての触媒は  
モレキュラーシーブ 18% カオリン粘土 62% シリカ結合剤 20%を含有するように製造した。
2. 予備処理コード
  - A. 空气中、500℃において1時間予備焼し、次いでスチーム中において所望の破壊温度にまでランピングした。
  - B. スチーム中で、400からランピングして所望の破壊蒸気処理温度とした。
  - C. 触媒を予備処理せずに所望の破壊蒸気処理温度における炉中にブルンジ焼成した。
  - D. 表示温度において蒸気処理するに先立って100%H<sub>2</sub>O中1時間にわたり600℃において蒸気処理した。

## 触媒の予備水蒸気処理法

FCC触媒は、その寿命の90%以上をFCC装置の再生機部分で過ごし、その中で高温の水熱条件に曝される。すなわち、再生機は触媒からコークス性の付着物を除くが、同時に老化や特にゼオライトの結晶性の劣化をもたらす。この劣化には、市販の老化した触媒の単位気泡寸法の著しい減少で証明される骨格アルミニウム含有量の減少を伴う。結晶性の低下も骨格アルミニウムの減少も分解活性の著しい低下をもたらす。現実の結晶は、新しい結晶で置き換えられるまでに分解と再生のサイクルを何回も通るので、この循環系の在庫の触媒の実際の活性は新しい触媒のそれよりかなり低い。この不活性化された平衡触媒混合物の性能は精製業者にとって最も関心の深いものである。それはこれが精製業者が造りうる製品の品質を決めるからである。FCC再生機をスチームレートし、FCC用の実験的な触媒の性能をよりよく評価するために、ここに述べる触媒はすべてMATの評価の破壊的な水蒸気処理にかけた。

一般に、この水蒸気処理は100%水蒸気中で所望の温度の固定の水平床内で、破碎した触媒を約2時間処理し、次に乾燥空气中で冷却することを含んでいた。しかし、水蒸気処理には三つの僅かな変更が行われた。この変更は、破壊的な水蒸気処理の直前に各触媒に与えられる予備処理に関係がある。行われた三つの変更とは、

1. 500℃で1時間予備焼成し、そのあと所望の破壊的な水蒸気処理温度に上げる。
2. 水蒸気中で400℃から所望の破壊的な水蒸気処理温度に上げる。
3. 予備処理なしに所望の破壊的な水蒸気処理温度で炉のな

かへ触媒を押し込んで焼成する。

水蒸気処理工程におけるこれらの変更は、MAT評価におけるSAP0-37複合体触媒の性能にほとんど影響を与えないようである。テンプレート剤が一旦除かれてしまった後は、常温で触媒が水分に曝されない限り、これらのテンプレート剤含有触媒の使用においてなんら特別の注意が要らないようである。FCCの工業的な使用では、SAP0含有触媒はFCCユニットの再生機部分に添加されるのでテンプレート剤は除去されると期待される。すべての触媒についての触媒組成、予備処理および水蒸気処理は、前出の表Gに要約されている。さらに触媒の水蒸気処理に使用された代表的な方法を説明するために、触媒の実施例1A-D、2A-D、および3A-Dの水蒸気処理に使用した特定の方法を次の章に示す。

前記のようにして調製した分級された触媒粒子を、磁製のポートに入れた。1回約12ないし15グラムの触媒を水蒸気処理した。これらのポートを次に、400℃の水蒸気流で平衡化した水平管炉に入れた。次に、炉を760ないし840℃の範囲の所望の破壊的な水蒸気温度に上げた。触媒をこの温度に2時間保ち、その後、蒸気雰囲気空気を空気流で置き換えて炉と触媒を300℃に冷却した。300℃に保ったまま、触媒を炉から取り出し、熱いまま瓶に入れ、MAT評価に供した。常温で水によって起こる劣化を避けるため、触媒を乾燥空气中で冷却した。

## MAT評価

ASTMの方法D-3907に規定されたミクロ活性試験法に従って、すべての触媒をそのFCC用途での性能について試験した。すべての触媒は、900°F、3.0の触媒/油分比、および約16の重量時間あたり空間速度(WHSV)で評価し

(33)

た。この評価に使用した原料は、下記の性質をもつ真空  
ガスオイルであった。

API重量 (60/69)	24
合計N, ppm	700
塩基性N, ppm	300
UOP K因子	11.8
シミュレート蒸留 (ASTM D-2887)	*

IBP, °F	354
50%, °F	745
FBP, °F	1077
すべての実験は、ASTM D-3907と同じ構造の反応器中で実施した。すべての生成物を集めて分析した。生成物の分析値を用いて、下記のように転化率、精製物の選択性および収率を計算した。	

転化率 % =

$$\frac{(\text{原料重量} - 430 + \text{F 液体生成物重量})}{\text{原料重量}} \times 100$$

ガソリン選択性 % =

$$\frac{(\text{ガソリン収率重量 \%})}{(\text{転化率 \%})} \times 100$$

ただし

ガソリン収率 =

$$\frac{(\text{C}_1 \text{, ないし } 430^\circ \text{ F 生成物重量})}{(\text{供給原料重量})} \times 100$$

ガス収率 % =

$$\frac{(\text{C}_1 + \text{C}_2 + \text{C}_3 \text{ 生成物重量})}{(\text{供給原料重量})} \times 100$$

コークス収率 % =

$$\frac{(\text{触媒上コークス重量 \%}) \times (\text{触媒重量})}{(\text{供給原料重量})} \times 100$$

液状生成物は毛細管ガスクロマトグラフィー法で分析して、ガソリン級の生成物のパラフィン、オレフィン、ナフテンおよび芳香族系の含有量を、定量した。

表GおよびHの先行技術の触媒を含むすべての触媒のMAT評価の結果を、表IないしMに要約するが、それらには興味ある全生成物の転化率、選択性および収率が表に示してある。

本発明の複合FCC触媒の性能を比較するために、SAPO-3 50

7からまたは実施例1-12で複合剤を造るのに使用された種々のYゼオライトから一連の触媒を製造した。水蒸気処理を含むそれらの調製法は表Hに示されており、その分析値は表Iに示されている。表JないしMには、本発明のSAPO-37複合触媒のMAT性能を示しYおよびSAPO-37の分子篩から造った触媒のMAT性能に関する比較データを示している。

(34)

67

表 H

68

実施例番号	モレキュラーシーブの記載 <sup>1</sup>	触媒番号 <sup>2</sup>	予備処理態様 <sup>3</sup>	スチーム脱活	
				時間(時)	温度℃
14	SAPO-37, 静止	14A	C	3	760
15	〃	15A	C	2	840
16	〃	16A	C	3	760
17	〃	17A	C	3	788
18	〃	18A	C	2	810
19	〃	19A	C	2	840
20	SAPO-37, かくはん	20A	C	3	760
21	〃	21A	C	3	760
22	〃	22A	C	3	760
23	〃	23A	C	3	760
24	〃	24A	C	3	760
25	SAPO-37, 静止	25A	A	2	760
26	〃	26A	A	2	760
27	〃	27A	A	2	785
28	〃	28A	A	2	760
29	〃	29A	A	2	790
30	〃	30A	A	2	810
31	〃	31A	A	2	830
32	CREY, 市販品	32A	A	2	760
33	〃	33A	A	2	790
34	〃	34A	A	2	810
35	〃	35A	A	2	830
36	Y-82, 市販品	36A	C	2	840
37	〃	37A	C	2	810
38	〃	38A	C	3	785
39	〃	39A	C	3	760
40	LZ-10, 市販品	40A	スチーム処理済み市販製品		

脚注:

1. 「静止」及び「かくはん」は問題のモレキュラーシーブの水熱結晶中にかくはんを行ったかどうかを示す。実施例14~15, 16~19, 20~24, 25, 26~31は別個のバッチである。
2. すべての解触は  
モレキュラーシーブ 18% カオリン粘度 62% シリカ結合剤 20%を含有するように製造した。
3. 予備処理コード
  - A. 空气中、500℃において1時間予備か焼し、次いでスチーム中において所望の破壊温度にまでランピングした。
  - B. スチーム中で、400℃からランピングして所望の破壊蒸気処理温度とした。
  - C. 触媒を予備処理せずに所望の破壊蒸気処理温度における炉中にブルンジ焼成した。

表 I

実施例番号	化学分析									
	%C	%N <sup>1</sup>	%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%LOI <sup>2</sup>	Si/Al <sub>2</sub>
14	13.2	1.80				33.7	32.1	11.7	22.2	0.59
16	14.1	2.00				30.1	33.4	11.0	24.5	0.62
20	14.4	1.90				29.7	34.4	12.4	22.0	0.71
25	0.03	0.03				31.3	29.6	12.1	28.0	0.66

Al/P  
1.46  
1.25  
1.20  
1.47

(35)

69

70

実施例番号	化学分析										
	%C	%N <sup>1</sup>	%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%LOI <sup>2</sup>	Si/Al <sub>2</sub>	Al/P
26	0.05	0.05				32.2	28.9	11.9	25.7	0.63	1.56
32				0.77	15.4	19.3		62.9		5.54	
37			4.02	0.17		21.6		72.8		5.73	
40			0.30	0.07		16.4		66.9	16.0	6.93	

脚注:

1. 有機テンプレート剤と会合している非アンモニウム窒素含量
2. LOI=強熱減量

表 J SAPO-37 に対する MAT 性能

実施例番号	触媒番号	スチーム℃ <sup>1</sup>	MAT 転化重量%	ガソリン選択率% <sup>2</sup>	ガス収率重量%	コーク収率重量%	軽質サイクル油収率重量%	物質収支重量%	サイクル重量% <sup>3</sup>	オレフィン重量% <sup>4</sup>	芳香族体重量% <sup>5</sup>	ナフテン+オレフィン <sup>6</sup>
41	14A	760	77.32	63.00	7.74	8.75	16.78	98.92	6.55	2.76	50.5	9.31
42	15A	840	48.37	75.13	3.63	2.65	32.30	97.91	11.1	8.64	33.0	19.74
43	14A	760	77.89	62.91	7.95	8.55	16.22	96.25	6.58	2.72	49.3	9.30
44	15A	840	53.61	75.59	3.93	2.70	31.50	98.44	11.25	8.55	33.2	19.80
45	16A	760	82.42	57.63	9.18	11.48	13.58	97.17	6.04	2.44	54.7	8.48
46	17A	788	80.79	59.92	8.80	10.03	14.62	97.56	6.19	2.33	54.8	8.52
47	18A	810	74.02	66.58	7.10	6.54	18.99	98.12	7.71	3.19	47.9	10.90
48	19A	840	55.41	75.72	4.09	2.49	31.56	98.43	11.71	8.23	35.8	19.94
49	25A	760	81.88	59.46	8.98	10.36	12.51	97.38	7.03	2.57	56.7	9.6
50	26A	760	79.62	59.09	8.69	10.35	13.27	98.97	7.44	3.32	54.2	10.46
51	27A	785	78.91	60.37	8.52	9.64	13.69	98.00	7.85	3.16	53.5	11.01
52	28A	760	78.75	61.63	8.29	9.09	13.99	97.85	0.0	0.0	0.0	0.0
53	29A	790	78.79	60.81	8.40	9.49	13.63	97.50	0.0	0.0	0.0	0.0
54	30A	810	76.70	65.45	7.57	7.13	15.98	97.58	0.0	0.0	0.0	0.0
55	31A	830	75.84	66.07	7.37	6.90	16.38	98.12	0.0	0.0	0.0	0.0

脚注

1. 1気圧スチーム中2時間にわたる失活温度
2. ガソリン収率重量%/マツト転化率×100
3. ガソリン留分中のナフタレン重量%
4. ガソリン留分中のオレフィン重量%
5. ガソリン留分中の芳香族体留分
6. ガソリン中のナフテン+オレフィン含量

表 K USY (超安定 Y) 触媒に対する MAT 性能

実施例番号	触媒番号	スチーム℃ <sup>1</sup>	MAT 転化重量%	ガソリン選択率% <sup>2</sup>	ガス収率重量%	コーク収率重量%	軽質サイクル油収率重量%	物質収支重量%	サイクル重量% <sup>3</sup>	オレフィン重量% <sup>4</sup>	芳香族体重量% <sup>5</sup>	ナフテン+オレフィン <sup>6</sup>
56	40A	0	66.43	71.33	5.92	4.46	23.83	100.16				
57	40A	0	72.86	68.52	6.62	5.49	21.13	98.01				
58	36A	840	40.70	83.31	2.40	1.50	23.01	97.65	12.9	19.4	28.3	32.3
59	37A	810	61.17	75.95	4.50	2.55	28.68	98.12	11.8	8.39	35.9	20.2
60	38A	788	63.96	74.04	5.08	3.23	27.05	97.70	10.7	5.27	37.8	16.0
61	39A	760	64.59	73.38	5.24	3.37	26.03	97.94	9.95	5.50	41.2	15.5
62	36A	840	41.93	84.05	2.49	1.29	36.76	98.08	12.7	17.4	27.4	30.1

脚注

1. 1気圧スチーム中2時間にわたる失活温度

(36)

実施 例番 号	触媒 番号	71					72					
		スチー ム℃ <sup>1</sup>	MAT転化 重量%	ガソリ ン選択 率% <sup>2</sup>	ガス収 率重量 %	コーク 収率重 量%	軽質サイ クル油収 率重量%	物質収 支重量 %	サイク ル重量 % <sup>3</sup>	オレフ イン重 量% <sup>4</sup>	芳香族体 重量% <sup>5</sup>	ナフテン+ オレフイ ン <sup>6</sup>
				2. ガソリン収率重量%/マツト転化率×100								
				3. ガソリン留分中のナフタレン重量%								
				4. ガソリン留分中のオレフィン重量%								
				5. ガソリン留分中の芳香族体留分								
				6. ガソリン中のナフテン+オレフィン含量								

表 L CREY 触 媒 に 対 す る MAT 性 能

実施 例番 号	触媒 番号	スチー ム℃ <sup>1</sup>	MAT転化 重量%	ガソリ ン選択 率% <sup>2</sup>	ガス収 率重量 %	コーク 収率重 量%	軽質サイ クル油収 率重量%	物質収 支重量 %	サイク ル重量 % <sup>3</sup>	オレフ イン重 量% <sup>4</sup>	芳香族体 重量% <sup>5</sup>	ナフテン+ オレフイ ン <sup>6</sup>
63	32A	760	71.57	70.48	6.18	5.37	19.59	97.49	11.1	4.42	40.8	15.52
64	33A	788	72.33	71.20	6.19	5.02	19.00	94.97	11.4	4.33	42.0	15.73
65	34A	810	71.81	71.39	6.06	5.23	19.89	97.61	10.7	4.05	43.1	14.75
66	35A	830	63.41	75.81	4.64	3.25	24.57	97.38	12.5	6.53	36.6	19.03

脚注

- 1 気圧スチーム中2時間にわたる失活温度
- 2 ガソリン収率重量%/マツト転化率×100
- 3 ガソリン留分中のナフタレン重量%
- 4 ガソリン留分中のオレフィン重量%
- 5 ガソリン留分中の芳香族体留分
- 6 ガソリン中のナフテン+オレフィン含量

表 M 本発明のSAPO-37複合混合物触媒に対するMAT性能

実施 例番 号	触媒 番号	スチー ム℃ <sup>1</sup>	MAT転化 重量%	ガソリ ン選択 率% <sup>2</sup>	ガス収 率重量 %	コーク 収率重 量%	軽質サイ クル油収 率重量%	物質収 支重量 %	サイク ル重量 % <sup>3</sup>	オレフ イン重 量% <sup>4</sup>	芳香族体 重量% <sup>5</sup>	ナフテン+ オレフイ ン <sup>6</sup>
67	1A	760	69.40	72.36	5.74	4.04	22.27	99.21	11.58	4.83	38.2	16.4
68	1B	785	69.98	65.81	6.50	7.33	20.84	104.27	11.13	5.25	41.7	16.3
69	1C	810	57.40	75.86	4.12	2.56	27.52	99.34	13.2	8.93	32.7	22.1
70	1D	840	31.26	82.44	1.76	1.72	33.73	98.97	14.0	19.6	25.8	33.6
71	3A	760	79.57	64.63	7.97	7.56	15.64	99.91	8.88	2.88	47.4	11.8
72	3B	785	76.55	68.09	6.98	6.15	17.88	100.06	9.74	3.26	43.2	13.0
73	3C	810	69.50	72.34	5.78	3.86	22.20	98.09	11.04	5.06	38.2	16.1
74	3D	840	40.15	82.45	2.40	1.69	32.27	98.61	14.0	16.61	26.4	30.6
75	2A	760	66.82	75.31	5.09	2.86	22.81	97.42	12.4	6.59	36.6	18.9
76	6A	760	77.24	69.45	7.09	5.14	16.48	96.04	9.99	3.57	44.7	13.5
77	7A	760	74.56	70.05	6.68	5.06	17.92	97.04	9.81	3.57	43.8	13.3
78	4A	760	75.08	65.34	7.33	6.92	17.74	99.86	9.66	4.62	44.4	14.28
79	4B	785	74.98	65.38	7.12	6.59	18.06	99.12	9.62	4.47	43.9	14.09
80	4C	810	68.03	71.29	5.77	4.16	22.64	99.66	10.98	5.08	38.3	16.06
81	4D	840	53.41	76.63	3.75	2.21	29.28	99.41	13.27	9.78	32.3	23.05
82	5A	760	79.80	63.96	8.25	7.59	15.27	98.46	8.22	3.19	46.6	11.41
83	5B	785	76.65	64.39	7.70	7.30	16.80	98.38	9.16	3.59	45.7	12.75
84	5C	810	69.25	69.89	6.11	4.70	21.11	99.52	10.5	4.86	40.7	15.36
85	5D	840	56.64	77.70	3.84	2.25	29.51	99.41	13.0	9.64	31.9	22.64
86	8A	760	78.51	65.86	7.72	6.97	15.32	99.11	8.90	3.10	48.6	12.00
87	10A	760	74.58	70.32	6.65	4.90	18.31					

(37)

実施 例番 号	触媒 番号	スチー ム℃ <sup>1</sup>	73				74				ナフテン+ オレフィ ン <sup>6</sup>
			MAT 転 化 重量%	ガソリ ン選 択 率% <sup>2</sup>	ガス収 率重量 %	コーク 収率重 量%	軽質サイ クル油収 率重量%	物質収 支重量 %	サイク ル重量 % <sup>3</sup>	オレフ イン重 量% <sup>4</sup>	
88	10B	790	73.49	70.07	6.58	4.88	18.58				
89	10C	810	71.83	71.63	6.11	4.43	19.70				
90	10D	840	68.21	74.20	5.36	3.39	21.73				

## 脚注

1. 1気圧スチーム中2時間にわたる失活温度
2. ガソリン収率重量%/マツト転化率×100
3. ガソリン留分中のナフタレン重量%
4. ガソリン留分中のオレフィン重量%
5. ガソリン留分中の芳香族体留分
6. ガソリン中のナフテン+オレフィン含量

図面は前出の表JないしMのデータの解析を簡単にする役目をする。図面の第1-5図に示す曲線は、20時間および24時間の熟成時間の試料以外の触媒のデータ点の解析およびそれによって示される傾向にもとづいている。第1図は、広い範囲の転化率にわたる高いガソリン選択性を示し本発明の触媒が従来の超安定Yゼオライト分子篩すなわちY-62やY-82よりも、また複合体でないSAPO-37よりも優れたガソリン選択性を有することを示している。第2図は、前記の超安定Yゼオライト分子篩および複合体でないSAPO-37の占める領域にわたって低いガス収率を示している。第3図は、本発明のSAPO-37複合体が転化率の前範囲にわたって一定の低いコークス収率を与えることを示している。芳香族化合物の生成に関して、第4図はSAPO-37複合体がY-82や複合体でないSAPO-37よりも、芳香族の生成が少ないことを示している。しかし第5図には、Y-82や複合体でないSAPO-37に比べて市販品の転化率の範囲よりもかなり高いナフテンおよびオレフィンの含有量を得ることによってオクタン価を有為にするSAPO-37複合体の能力を示している。上記のことは、本発明のSAPO-37複合体の分解およびオクタン選択性の触媒としての優秀性に関連する。

## 実施例91

この実施例は、SAPO-11上にAlPO<sub>4</sub>を付着させた複合体の製造を示す。6.87グラムの酸化アルミニウム水和物（擬似ペーマイト相Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>74.4重量%、H<sub>2</sub>O25重量%）を11.53グラムの85重量%オルトリン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）および3.0グラムの蒸留水から成る希薄溶液に加えて、反応混合物を調製した。これに5.06グラムのジイソプロピルアミンを加えて、その溶液を十分に混合した。予め合成したSAPO-11（米国特許第4310440号の実施例32-36参照）約22グラムの蒸留水中にスラリー化し、これをAlPO<sub>4</sub>ゲルに加え、この混合物を高速攪拌器で15分間混合した。SAPO-11を含むAlPO<sub>4</sub>-11ゲルをポリテトラフルオロエチレン張りの250ccの管状のポンベに入れた。このポンベを200℃に保ったオープン中に置いて、200℃で24時間熟成した。使用したゲルからのAlPO<sub>4</sub>-11の収率は、SAPO-11の使用なしに造ったAlPO<sub>4</sub>-11の以前の調

製物にもとづいて約4.4グラムと期待された。熟成のあと、ポンベをオープンから取り出し、放置して室温に冷却した。反応混合物を高速で遠心分離し、固形物を捕集した。固形物を蒸留水に再分散しもう一度遠心分離して未反応物を除去した。この洗浄操作をもう一度繰り返し、固形物を回収し100℃で乾燥した。

20 この調製に使用したSAPO-11付着基体を分析したところ、無機酸化物固形分にもとづいて38.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、8.1%SiO<sub>2</sub>および51.5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んでいた。得られたAlPO<sub>4</sub>-11/SAPO-11複合体生成物を分析したところ、同じ固形分換算で41.9%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3.7%SiO<sub>2</sub>および53.3%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含んでいた。生成物は、SAPO-11およびAlPO<sub>4</sub>-11に特有なX線粉末回折パターンを有し、この生成物が出発材料であるSAPO-11に比べて129%結晶性であることを示した。

## 実施例92

30 この実施例は、付着基体としてのAlPO<sub>4</sub>-5の粒子の上にSAPO-5の外部層を付着させそれを包み込んだ複合体の製造を示す。38.9グラムの微粉シリカ（カーボシルTM EH5）を440.0重量%のテトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）513グラムと高速攪拌器で混合して反応混合物を調製した。280グラムの蒸留水中229グラムのオルトリン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）の希薄溶液に135.8グラムの酸化アルミニウム水和物（擬似ペーマイト相、74.4重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、25.6重量%H<sub>2</sub>O）を加えて、別のゲルを調製した。このゲルを高速攪拌器で充分混合し、先に造ったシリカ/TPAOHスラリーに添加した。ゲルをホモジナイズしたあと、143.3グラムのトリ-n-プロピルアミンのスラリーを加えて、15分間混合した。この反応混合物のpHは7.6であり、ゲルの全重量は1340グラムであった。この規模のゲル回分からの収率は約120グラムのSAPO-5である。このゲルの1100グラムの分量を湿重量110グラムのAlPO<sub>4</sub>-5と充分に混合してpHを6.8に下げた。このゲル/付着基体の比は、200℃で24時間の熟成のあと約50重量%SAPO-5/50重量%AlPO<sub>4</sub>-5の生成物組成を造ることができるものであった（反応が完了したと仮定して）。付着基体ゲルを五つに等分し、その各々を、ポリ

(38)

75

テトラフルオロエチレン張の250ccの管状のポンペに入れた。このポンペを予め200℃に平衡化したオープンにそれぞれ2、4、6、8および24時間入れた。付着基体を含まない反応混合物(200gのゲル)の入った六つめのポンペをオープンに入れ、200℃で24時間熟成した。各ポンペに必要な熟成時間が終わったあと、ポンペを取り出して放置して室温に冷却した。それぞれのポンペからの反応混合物を別々に高速で遠心分離し、液体成分から固形分を分離した。集めた固形分を蒸留水に再分散しもう一度遠心分離した。2回めの遠心分離からの固形分を集めた後、この洗浄操作を繰り返して未反応物を確実に除去した。回収した固形分を100℃で乾燥した。

上記の調製の生成物およびもとの $\text{AlPO}_4-5$ 付着基体を分析し、無水および揮発分なしの換算で下記の成分を含むことがわかった。

種類	蒸解時間	重量%		
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{AlPO}_4-5$	—	40.2	0.0	59.9
$\text{SAPO}-5/\text{AlPO}_4-5$	2時間	39.8	2.0	59.0
$\text{SAPO}-5/\text{AlPO}_4-5$	4時間	39.3	3.3	58.1
$\text{SAPO}-5/\text{AlPO}_4-5$	6時間	39.7	3.1	58.5
$\text{SAPO}-5/\text{AlPO}_4-5$	8時間	40.3	3.8	57.0
$\text{SAPO}-5/\text{AlPO}_4-5$	24時間	39.4	4.7	76.6
$\text{SAPO}-5$	—	40.0	5.9	54.9

すべての生成物をX線粉末回折分析にかけ、 $\text{AlPO}_4-5$ と $\text{SAPO}-5$ に特有の回折パターンを有することがわかった。化学分析では、熟成時間が増すとともに $\text{SAPO}-5$ の存在量が増し、熟成時間が増すと $\text{SAPO}-5$ 外側層の厚さが増すことがわかった。

#### 実施例93

a) 133.2グラムの $\text{H}_2\text{O}$ 中40.4グラムのオルトリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )の溶液に、17.7グラムのジ-n-プロピルアミン(DPA)および18.4グラムのジエタノールアミン(DEA)をゆっくり加えた。得たを混ぜるまで攪拌し放置して室温に冷却した。この溶液に、4.8グラムのハイシル(沈降シリカ、88重量% $\text{SiO}_2$ 、12重量% $\text{H}_2\text{O}$ )を混ぜ、次に25.9グラムの水和アルミナ(擬似ベーマイト相、70重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、30重量% $\text{H}_2\text{O}$ )を混合した。できた混合物を、均一になるまで混ぜ合わせた。この混合物の元素組成を酸化物のモル比で表すと1.0DPA:1.0DEA:0.4 $\text{SiO}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ :50 $\text{H}_2\text{O}$ であった。

b) 0.18DPA: $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ :0.8 $\text{H}_2\text{O}$ の元素組成を有する合成したての $\text{AlPO}_4-11$ の48.4グラムを乳鉢と乳棒で静かに磨り潰し100グラムの $\text{H}_2\text{O}$ 中にスラリー化した。この $\text{AlPO}_4-11$ のスラリーをa)の混合物に速やか加えた。さらに23グラムの $\text{H}_2\text{O}$ を保有してすべての $\text{AlPO}_4-11$ を最終混合物に完全に移すのに使用した。酸化物のモル比で表した最終混合物の元素組成は0.6DPA:0.5DEA:0.2 $\text{SiO}_2$ :Al

76

$2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ :45 $\text{H}_2\text{O}$ であった。

最終混合物を、攪拌器のついたステンレススティール製の圧力容器に入れ、175℃に2時間加熱した。反応混合物を175℃に24時間保持しそれから冷却した。生成物を72時間放置して沈降させ上澄母液を傾瀉した。固形物を新しい水に再懸濁させ1時間放置して沈降させた。濁った上澄液を傾瀉し遠心分離で回収した。沈降した固形物を濾過で回収した。

c) 回収した生成物の重量は、

上澄液からの固形物	57.4グラム
沈降した固形物	20.3グラム

出発物の $\text{AlPO}_4-11$ の48.4グラムの上に29.9グラムの他の物質が回収された。これは $\text{SAPO}-11$ の外側層が複合体構造の約38重量%であることを示した。二つの生成物分画のX線分析は、沈降した固形物が純粋の11-型であり( $\text{AlPO}_4-11$ 上の $\text{SAPO}-11$ の複合)、上澄液から回収した固形物が、痕跡の-41構造型を伴った主として11-型( $\text{AlPO}_4-11$ 上の $\text{SAPO}-11$ の複合)であることを示している。

d) 沈降した固形物の試料を空气中500℃で16時間焼成し、前記の通りn-ブタン分解活性を試験した。それは0.2の $k_A$ を示した

e) 沈降した固形物の試料は、重量%で表した下記の元素分析を示した。

表 O

$\text{Al}_2\text{O}_3$	37.2
$\text{P}_2\text{O}_5$	46.9
$\text{SiO}_2$	1.9
炭素	5.3
窒素	1.0
強熱減量	13.8

f) 沈降した固形物の試料を空气中600℃で3時間焼成した。350℃での真空活性化のあと標準マックベイン-ペイカー重量吸収装置で吸着能力を測定し、下記の結果を得た。

吸着剤	P		
	圧力トル	温度	重量%
酸素	100	-183℃.	9.5
"	700	-183℃.	12.4
シクロヘキサン	50	23℃.	6.5

g) 最初の反応混合物に加えた合成したての $\text{AlPO}_4-11$ および $\text{SAPO}-11/\text{AlPO}_4-11$ 複合体の沈降した固形物について粒子径の分析を行った。 $\text{AlPO}_4-11$ の粒径の中央値は3.5ミクロンであり $\text{SAPO}-11/\text{AlPO}_4-11$ 複合体の粒径の中央値は4.8ミクロンであった。

#### 実施例94

この実施例は付着基体としての $\text{AlPO}_4-11$ の粒子の上に付着しそれを包み込む $\text{SAPO}-11$ の外側層の複合体の製造を示す。101.2グラムの85重量%のオルトリン酸および79.5グラムの蒸留水を混ぜ合わせてアルミノリン酸塩先駆体

(39)

77

反応混合物を造り、これに69.8グラムの水和酸化アルミニウム（擬似ペーマイト相、74.4重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、25.6重量% $\text{H}_2\text{O}$ ）を高速攪拌下に加えて均一なゲルを形成した。このゲルに、メタノール中25.0重量%のテトラ- $n$ -ブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAOH）溶液500グラム中に19.4グラムの微粉シリカ（92.8重量% $\text{SiO}_2$ 、7.2重量% $\text{H}_2\text{O}$ ）を含む混合物を加えた。出来たシリコアルミノ磷酸塩ゲルの組み合わせを充分攪拌し、攪拌しながら101.2グラムのジ- $n$ -プロピルアミンを加えた。この反応混合物の組成は、酸化物のモル比で、

2.0 $\text{Pr}_2\text{NH}$ :0.5(TBA) $_2\text{O}$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{P}_2\text{O}_5$ :0.6 $\text{SiO}_2$ :16.75 $\text{H}_2\text{O}$ :24.3 $\text{CH}_3\text{OH}$

であった。ゲルの全重量は、約690グラムであり、pHは9.4であった。ゲルは、それぞれ約137グラムの五つの回分に分けた。このSAPO-11ゲルの137グラムずつの回分のそれぞれに、各15グラムの未焼成の $\text{AlPO}_4$ -11分子篩（固形分85%、水15%）の五つの等分量を加えた。つぎに各回分を攪拌してホモジナイズし、250ccのポリテトラフルオロエチレン張の管状ポンペに入れた。ゲル状の反応混合物を含むこの新しい付着基体の各回分のpH（9.5）はあまり変化しなかった。ポンペを予め200℃に平衡化したオープンに入れ、6時間の準備を重複させてそれぞれ2、4、6および24時間熟成した。五つのポンペをこの方法で熟成させた。所望の熟成時間のあと、各ポンペをオープンから取り出し、放置して室温に冷却した。各ポンペの中の反応混合物を遠心分離して固形物を除き、固形物を蒸留水に分散し遠心分離して未反応物を除いた。この洗浄操作を繰り返し、洗浄された固形物を回収し100℃で乾燥した。

添加した $\text{AlPO}_4$ -11およびできた複合体生成物を分析したところ、下記の組成を固形物換算で含むことがわかった。

表 Q

種類	蒸解時間	重量%		
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
$\text{AlPO}_4$ -11	—	41.2	0.0	58.8
SAPO-11/ $\text{AlPO}_4$ -11	2時間	40.9	1.2	58.4
SAPO-11/ $\text{AlPO}_4$ -11	4時間	40.2	2.0	58.3
SAPO-11/ $\text{AlPO}_4$ -11	6時間	40.1	2.8	57.9
SAPO-11/ $\text{AlPO}_4$ -11	24時間	38.5	4.6	57.2

熟成時間を2時間から24時間に増やすに従って付着基体に対する $\text{SiO}_2$ の含有量が増えることに注意されたい。これは、シリカを含まない $\text{AlPO}_4$ -11付着相上へのSAPO-11外側層の付着量に相当する。

すべての生成物をX線粉末回折分析にかけたところ、 $\text{AlPO}_4$ -11およびSAPO-11に特有の回折パターンを持つことがわかった。

## 実施例95

この実施例は、前記の実施例94によって造ったSAPO-11

78

/ $\text{AlPO}_4$ -11複合体のエチレンのオリゴマー化における触媒活性を示す。エチレンの重質のオレフィンへのオリゴマー化は下記の方法によってマイクロ反応器で行った。実施例94の方法によって造った“4時間”のSAPO-11・ $\text{AlPO}_4$ -11複合体の一部を空气中で2時間以上、500℃を越える温度、すなわち合成中に入れたテンプレート剤のほとんどすべてを除くのに充分な温度で焼成した。この活性化した粉末状の複合体の1グラムを3グラムの石英末と混合し、管状反応器に入れ、それを砂浴の熱源に入れた。反応器の入口は、制御された圧力および流速で原料流を供給できる原料供給系に連結した。反応器の出口は、反応器を出るガスの容積を測る乾式試験計および関心のある生成物のすべて（ $\text{C}_1$ ないし $\text{C}_6$ のパラフィンおよびオレフィンの全部）を分析できるオンラインのガスクロマトグラフを含む生成物捕集系に連結した。反応器を窒素でバージし350psigの反応圧に加圧し、427℃（800°F）の反応温度近くまで加熱した。反応温度に達した時、窒素バージを止め、反応圧および反応温度を保持しながら窒素中14重量%のエチレンからなる原料を198cc/分の流速で触媒上を通過させた。反応器の流出液を分析し、オリゴマー化した生成物に転化したエチレンの%を計算するのに用いた。比較の目的のため、米国特許第440871号によって調製したSAPO-11の試料を同じ条件で試験した。両方の試験の結果を下記に要約する。

表 R

触媒	SAPO-11	SAPO-11/ $\text{AlPO}_4$ -11
%オリゴマー化	18.3	34.1

これらの結果は、この複合体がSAPO-11よりずっと活性の高いオリゴマー化触媒であることを示している。

近年、ガソリンのオクタン価上げる技術が発展してきた。この技術の説明は、米国特許第4309279号、第4309280号および第4289606号に述べられている。それは、ここでは“オクタン価向上”と呼ぶ。オクタン価向上は、標準のFCC触媒または本発明の複合体からなる新しいFCC触媒と一緒に少量の特殊分解触媒（以後、“オクタン価向上剤”または“オクタン価向上触媒”と呼ぶ）を提供することによって行う。換言すれば、ガソリンに高いオクタン価を与えるガソリン成分を高濃度に生成する別の追加触媒（“オクタン価向上剤”または“オクタン価向上触媒”）を流動接触分解中にFCC触媒と組み合わせて出来たガソリンが高いオクタン価を得るようにするものである。FCC処理およびオクタン価向上触媒によるオクタン価向上に関する米国特許第4309279号の記載はここに文献として引用される。

本発明の複合体の或るものはオクタン価向上触媒の活性成分として働くことによってオクタン価を向上させることがわかった。特に、同じ構造を持つ別の中程度の孔径のNZMSの上に付着した中程度の孔径のNZMS、例えば $\text{AlPO}_4$ -11（上記実施例93および94に示した）のような同孔



(40)

79

径の分子篩上に付着させたSAPO-11は、オクタン価向上触媒の活性成分であることがわかった。下記の例は、FCCで生成したガソリンのオクタン価の向上におけるそのような複合体の能力を示す。

## 実施例96

この実施例は、実施例94の6時間熟成の方法で造ったSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体を1重量%物理的混合で含むY-82分子篩“対照”FCC分解触媒の混合物と、SAPO-11を4重量%物理的混合で含むY-82分子篩“対照”FCC分解触媒の混合物との比較を示す。どちらの混合物も、Y-82“対照品”に比べて高品質のガソリンを与えたが、混合物中4重量%のSAPO-11と同じ効果を与えるのにSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11はわずかに1重量%しか要らなかった。対照の触媒は、18重量%のY-82、62重量%のカオリン粘土および20重量%のシリカ結合剤を含み、外径1/16インチのペレット状に押し出され110℃で一晩乾燥した。この触媒を次に60/100メッシュに磨り潰して500℃で1時間焼成した。

オクタン価向上触媒は、無水重量%換算でsanでSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体およびSAPO-11をY-82対照触媒と物理的に混合することによって調製した。複合体もSAPO-11も550℃で2時間焼成してからY-82と混合した。各触媒混合物は、次に100%水蒸気中で760℃で2時間水蒸気処理し、ミクロ活性試験(MAT)に供した。試験条件は、ASTM法に記載されている。

すぐ下の表にこの三つの触媒のMATおよびガソリン分析結果を示す。SAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体を含む触媒は、オクタン価向上剤の量がわずか1/4でも、SAPO-11含有触媒に匹敵する計算上のオクタン価の向上を示した。計算された向上量は、芳香族濃度の明らかな上昇の結果としての約2の計算<sup>43</sup>RON単位であった。どちらのSAPOの場合も、ガソリン選択性の僅かな低下が見られた。

表 S

触媒	Y-82	4%SAPO-11	1%SAPO-11/ AIPO <sub>4</sub> -11組成物
%MAT転化率	63.6	63.7	61.5
%ガソリン選択率	75.4	74.9	74.2
%乾燥ガス収率	5.2	5.4	6.6
%コーク収率	2.7	2.5	2.2
RON計算値	89.5	91.4	92.3
ガソリン中のパーセント			
芳香族	39.0	42.8	41.6
パラフィン	35.5	34.1	32.7
オレフィン	7.7	7.2	8.4

80

触媒	Y-82	4%SAPO-11	1%SAPO-11/ AIPO <sub>4</sub> -11組成物
ナフテン	12.1	11.1	12.7
イソ/直鎖パラフィン	8.9	8.5	8.8

$$\text{ガソリン選択率} = \text{ガソリン収率}\% / (\text{転化率}\% \times 0.01)$$

## 実施例97

この実施例は、1重量%の添加量におけるSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体オクタン価向上触媒の優秀性を示す。Y-82触媒は、18%のY-82、62%のカオリン粘土および20%のシリカ結合剤を含み、実施例96に記したと同じ方法で調製した。オクタン価向上剤を含む触媒は、SAPO-11およびSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体を合成したての形で、60/100メッシュのY-82触媒と、無水物換算で物理的に混合することによって調製した。試料は空気中で1時間500℃で焼成し、次いで、100%水蒸気中760℃または790℃で2時間水蒸気処理した。

43すべてのガソリン成分の混合オクタン価の重量平均値。

1%SAPO-11および1%SAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体でオクタン価を向上させたFCC触媒についてのMAT評価の結果を下記の表に示す。SAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体を含む触媒は、比較できる転化率においてSAPO-11含有触媒よりも1-3計算RONユニット高いオクタン価をもつ生成物を与える。匹敵するMAT転化率におけるガソリン選択性の比較では、ガソリン選択性の低下なしにRONの向上が得られることがわかった。さらに、複合体を含む触媒はSAPO-11だけのものに比べてFCC水蒸気処理の条件に曝したあとずっと優れたオクタン価向上を示した。

表 T

	SAPO-11		SAPO-11/ AIPO <sub>4</sub> -11		複合物
MAT転化率	60.8	59.9	54.8	63.2	64.6
オクタン	86.9	85.6	89.8	88.0	90.5
ガソリン転化率	76.0	76.0	77.2	75.0	75.4
蒸気処理温度	760℃.	760℃.	760℃.	760℃.	760℃.

## 実施例98

この実施例は、Y-82対照触媒中1重量%の水準でのオクタン価向上触媒としてのSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体の性能をY-82対照触媒中3重量%の水準でのオクタン価向上触媒としてのZSM-5に相当するゼオライト分子篩と比較したものである。どちらの添加剤も、18%のY-82、62%のカオリン粘土および20%のシリカ結合剤を含むY-82対照触媒と混合し上記実施例96に記した方法で調製した。オクタン価向上触媒、すなわちSAPO-11/AIPO<sub>4</sub>-11複合体およびZSM-5に相当するゼオライト分子

50

(41)

81

篩は、550℃で2時間焼成してから、無水物換算にもとずいてY-82対照触媒と物理的に混合した。すべての混合触媒の試料は100%水蒸気中790℃で2時間水蒸気処理してMAT試験に供した。

MAT評価およびガソリン生成物の分析の結果を直ぐ下の表に示す。1%SAPO-11/AlPO<sub>4</sub>-11複合体を含む触媒も3%ZSM-5型分子篩を含む触媒も、ほぼ匹敵するMAT添加率において対照触媒単独よりずっと大きい計算RON値の向上を示す。ZSM-5型分子篩を含む触媒はSAPO-11/AlPO<sub>4</sub>-11複合体を含む触媒には見られないかなりのガソリン選択性の低下を示した。この低下は、ガス生成の好ましくない増加をもたらした。どちらの添加剤を含む触媒も、パラフィン濃度の若干の低下とともに芳香族の含有量の増加を示した。しかし、ZSM-5型分子篩を含む触媒は、対照触媒に比べてパラフィン成分中のイソノルマル比の好ましくない低下を示した。これは、SAPO-11/AlPO<sub>4</sub>-11複合体を含む触媒には見られなかった。これらの結果は、SAPO-11/AlPO<sub>4</sub>-11複合体のオクタン価向上剤を含む触媒が好ましくないガソリン選択性の低下なしにZSM-5型分子篩を含む触媒に見られるのと同様のRONの上昇を達成できることを示している。

表 U			
触媒	3%ZSM-5タイプ	1%SAPO-11/ AlPO <sub>4</sub> -11複合物	Y-82
%MAT転化率	59.7	58.9	60.9
%ガソリン選択率	71.1	76.2	75.5
%乾燥ガス収率	6.2	4.8	4.6
%コーク収率	2.3	2.0	2.5
理論RON	92.6	92.1	88.3
ガソリン中のパーセント			
芳香族	40.6	39.2	36.1
パラフィン類	29.1	31.8	35.0
オレフィン類	10.8	11.0	9.1

82

触媒	3%ZSM-5タイプ	1%SAPO-11/ AlPO <sub>4</sub> -11複合物	Y-82
ナフタレン類	12.9	12.9	13.2
イソノルマルパラフィン	6.9	8.1	8.5

$$\text{ガソリン選択率} = \text{ガソリン収率} \% / (\text{転化率} \% \times 0.01)$$

## 実施例99

10 この実施例は、SAPO-31/AlPO<sub>4</sub>-11複合体の製造を示す。

(a) 75.7グラムの水中85%のオルトリン酸34.8グラムに、21.7グラムの水和酸化アルミニウム（擬似ペーマイト相、70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.4重量%H<sub>2</sub>O）に加えて最初の混合物を調製した。この最初の混合物に、18.1グラムの水性シリカゾル（30.1重量%SiO<sub>2</sub>）を加え、つぎに22.8グラムのn-エチルブチルアミン（ETBUTN）を加えた。この反応混合物は、酸化物モル比で下記の組成を有していた。

20 1.5ETBUTN:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:40H<sub>2</sub>O

この反応混合物を三つの部分に等分した。これらのうちの一つに4.0グラムの予備成形したAlPO<sub>4</sub>-31を混ぜたが、これは反応混合物対AlPO<sub>4</sub>-31の重量比で14:1に当たる。反応混合物を、ポリテトラフルオロエチレン張の密封ステンレススティール圧力容器に入れ、オーブン中で200℃で6時間加熱した。固形分を遠心分離で回収し、蒸留水で洗い、100℃で乾燥した。反応で14.0グラムの生成物を得、AlPO<sub>4</sub>-31対全生成物の重量比で4.0:1であった。固形物を化学分析したところ化学組成

30 は、36.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、45.2重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、6.8重量%SiO<sub>2</sub>、4.5重量%C、0.9重量%Nおよび11.5重量%LOIであった。

下記は分析した試料のX線粉末回折パターンデータのデータである。

表 V							
ピーク番号	高さ		面積		ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
	角度 2-シート	α-面間隔	角度 2-シート	α-面間隔			
1	7.7	11.5	7.6	11.65	537	56	1.7
2	8.5	10.4	8.4	10.5	46038	3205	95.4
3	14.8	6.0	14.7	6.01	933	48	1.4
4	17.1	5.2	17.0	52.05	3117	221	6.6
5	18.3	48.5	18.3	4.85	874	59	1.8
6	20.3	4.4	20.2	4.39	12224	627	18.7
7	22.0	4.06	21.9	4.06	8282	394	11.7
8	22.6	3.9	22.6	3.935	54754	3360	100.0
9	25.2	3.5	25.1	3.55	1278	64	1.9

(42)

ピーク 番号	83 高さ		面積		ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔			
10	25.7	3.5	25.7	3.47	2223	125	3.7
11	27.9	3.2	27.9	3.20	3903	182	5.4
12	28.3	3.15	28.3	3.15	706	68	2.0
13	29.7	3.00	29.7	3.00	3449	178	5.3
14	31.8	2.8	31.7	2.82	8278	279	8.3
15	34.65	2.6	34.6	2.595	520	47	1.4
16	35.15	2.55	35.1	2.56	3105	147	4.4
17	35.6	2.5	35.7	2.52	827	49	1.5
18	37.7	2.4	37.7	2.39	1259	66	2.0
19	37.9	2.4	37.9	2.37	548	59	1.8
20	38.2	2.4	38.2	2.36	544	46	1.4
21	39.4	2.3	39.3	2.29	1408	64	1.9
22	39.7	2.3	39.7	2.27	1089	66	2.0
23	40.1	2.25	40.1	2.25	513	47	1.4
24	45.3	2.0	49.1	1.86	998	36	1.1
25	46.2	2.0	46.15	1.97	440	44	1.3
26	46.3	2.0	46.3	1.96	336	40	1.2
27	46.6	2.0	46.65	1.95	692	51	1.5
28	48.3	1.9	48.3	1.88	495	36	1.1
29	48.7	1.9	48.6	1.87	1099	58	1.8
30	49.0	1.9	49.0	1.86	589	48	1.4
31	51.6	1.8	51.6	1.77	1139	74	2.2
32	51.7	1.8	51.8	1.77	874	73	2.2

(b) 上記 (a) の固形分の一部を600℃で1時間焼成し、標準マックペイン-ペーカー重量法吸着装置を使った吸着能力研究に使用した。

360℃で一夜活性化の後、下記のデータが得られた。

吸着剤	表 W			
	動力学的 直径, Å	圧力ト ル	温度℃	吸着重量 %
O <sub>2</sub>	3.46	100.0	-183	7.4
O <sub>2</sub>	3.46	705.0	-183	14.2
ネオペンタン	6.2	101.0	22.7	4.1
ネオペンタン	6.2	748.0	22.7	7.0
n-ヘキサン	4.3	44.6	22.9	6.2
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	23.0	4.3
H <sub>2</sub> O	2.65	23.0	22.7	24.9

焼成生成物の孔径は、6.2Åの動力学的直径をもつネオペンタンの吸着によって示されるように6.2Åより大きい。吸着研究に使用したSAPO-31試料のX線分析は、被吸着種と接触してもX線回折パターンがほとんど変化しないことを示した。

(c) 上記 (b) の焼成物の一部を、炭化水素分解触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。1.64グラムを500℃、約50cm<sup>3</sup>/分 (STP) の流速のヘリウム中で2モル% n-ブタンと50分反応させた。ブタン消費の擬似一次速度定数 (k<sub>A</sub>) は0.8であった。

#### 実施例100

この実施例はSAPO-31/AlPO<sub>4</sub>-31複合体の製造を示す。

(a) 100.8グラムの水中85%磷酸の46.8グラムを、28.9グラムの水和酸化アルミニウム (擬似ペーマイト相、70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.4重量%H<sub>2</sub>O) に加えて、最初の混合物を調製した。この最初の混合物に、24.0グラムの水性シリカゾル (ルドックス<sup>TM</sup>30.1重量%SiO<sub>2</sub>) を加え、つぎに30.5グラムのn-エチルブチルアミン (ETBUTN) を加えた。この反応混合物は、酸化物モル比で下記の組成を有していた。



この反応混合物40.0グラムを6.2グラムのAlPO<sub>4</sub>-31と混合した。これは反応混合物対AlPO<sub>4</sub>-31の重量比で6.45:1であった。

反応混合物を、ポリテトラフルオロエチレン張の密封ステンレススティール圧力容器に入れ、オープン中で200℃で3時間加熱した。固形分を遠心分離で回収し、水で洗い、100℃で乾燥した。反応で12.9グラムの生成物を得、付着基体対全生成物の重量比で6.2:12.9であった。固形物を化学分析したところ化学組成は、37.2重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、47.0重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、4.5重量%SiO<sub>2</sub>、4.0重量%C、0.8重量%Nおよび10.7重量%LOIであった。

分析した試料のX線粉末回折パターンのデータを下記に示す。

(43)

85		表		X		86	
ピーク 番号	高さ		面積		ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
	角度2- シート	$\alpha$ -面間隔	角度2- シート	$\alpha$ -面間隔			
1	8.5	10.4	8.45	10.5	49194	3358	94.9
2	14.8	5.99	14.7	6.01	1364	67	1.9
3	17.1	5.2	17.0	5.20	3357	239	6.8
4	18.3	4.85	18.3	4.85	947	66	1.9
5	20.0	4.44	19.9	4.46	2820	263	7.4
6	20.3	4.37	20.3	4.38	9348	614	17.4
7	20.7	4.29	20.7	4.29	417	41	1.2
8	21.95	4.05	21.8	4.07	7324	336	9.5
9	22.65	3.93	22.6	3.93	61205	3539	100.0
10	23.5	3.79	23.5	3.79	336	35	1.0
11	25.3	3.53	25.2	3.53	1165	70	2.0
12	25.7	3.46	25.7	3.47	2308	133	3.8
13	27.5	3.24	27.5	3.25	285	43	1.2
14	27.85	3.20	27.8	3.21	2792	151	4.3
15	28.3	3.15	28.3	3.16	679	78	2.2
16	28.4	3.15	28.4	3.15	621	77	2.2
17	29.8	2.995	29.8	3.00	3920	179	5.1
18	31.5	2.84	31.3	2.86	2664	151	4.3
19	31.8	2.81	31.8	2.81	5888	252	7.1
20	34.7	2.59	34.6	2.59	593	57	1.6
21	35.1	2.55	35.1	2.56	3062	140	4.0
22	35.6	2.52	35.55	2.56	713	61	1.7
23	35.8	2.51	36.3	2.47	949	43	1.2
24	37.4	2.405	37.4	2.40	596	39	1.1
25	37.8	2.38	37.7	2.39	1009	74	2.1
26	37.9	2.37	37.9	2.37	546	59	1.7
27	38.2	2.36	38.2	2.36	387	40	1.1
28	39.4	2.28	39.3	2.29	799	44	1.3
29	39.7	2.27	39.7	2.27	921	56	1.6
30	40.0	2.25	40.0	2.26	713	48	1.4
31	45.3	2.000	45.35	2.00	533	41	1.2
32	45.5	1.995	44.5	2.04	434	39	1.1
33	46.3	1.96	46.3	1.96	929	48	1.4
34	46.6	1.95	46.55	1.95	327	40	1.4
35	47.4	1.92	47.4	1.92	442	35	1.0
36	48.25	1.89	48.2	1.89	550	35	1.0
37	48.7	1.87	48.6	1.875	789	54	1.5
38	48.8	1.87	48.8	1.87	412	53	1.5
39	49.1	1.86	49.1	1.855	808	54	1.5
40	51.6	1.77	51.7	1.77	1209	58	1.6
41	51.9	1.76	51.9	1.76	870	51	1.5

(b) 上記 (a) の固形分の一部を600℃で1時間焼成し、標準マックペイン-ペーカー重量法吸着装置を使った吸着能力研究に使用した。

350℃で一夜活性化の後、下記のデータが得られた。

(44)

87

表 Y

吸着剤	動力学的 直径, Å	圧力 トル	温度℃	吸着重量 %
O <sub>2</sub>	3.46	100.0	-183	7.6
O <sub>2</sub>	3.46	705.0	-183	13.9
ネオペンタン	6.2	101.0	22.7	4.2
ネオペンタン	6.2	748.0	22.7	7.0
n-ヘキサン	4.3	44.6	22.9	6.2
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	23.0	3.8
H <sub>2</sub> O	2.65	23.0	22.7	24.6

焼成生成物の孔径は、6.2Åの動力学的直径をもつネオペンタンの吸着によって示されるように6.2Åより大きい。吸着研究に使用したSAPO-31試料のX線分析は、被吸着種と接触してもX線回折パターンがほとんど変化しないことを示した。

(c) 上記(b)の焼成物の一部を、炭化水素分解触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。

表 Z

触媒の種類	組成 2 時間	組成 4 時間	組成 6 時間	組成 24 時間	物理的混 合物 (30/70)	物理的混 合物 (10/90)	SAPO-11	SAPO-11@ 900°F	組成 4 時間 @900°F	ZSM-5 タイプ
全転化物	88.50	92.35	87.95	91.6.7	88.56	87.00	89.10	95.96	94.64	96.57
D.B. 異性体	15.2	11.9	13.29	11.24	63.6	61.91	45.01	7.85	4.55	2.5
骨格異性体	66.94	60.68	64.08	61.52	30.78	34.85	44.51	24.86	17.55	13.22
クラッキング	7.32	12.24	11.18	12.8	0.96	0.76	3.08	40.18	33.06	28.79
オリゴマー	6.58	15.74	7.61	11.37	3.21	0.87	3.55	19.82	41.02	50.58
その他	3.96	0.00	3.83	3.03	1.46	1.61	3.85	7.36	3.83	4.91

上の表は、この複合対触媒が全転化率、骨格異性化率、分解およびオリゴマー化においてSAPO-11そのものおよびNZMS-11の混合品よりも優れていることを示す。

此の表は、その複合体がこの試験において二重結合および骨格異性化の点でもZSM-5型の触媒よりすぐれていることを示しており、これが前に述べたように優れたオクタン価向上性能の重要な因子であると考えられる。

#### 実施例102

この実施例は、示差結晶化によるCoAPSO付着基体上へのSAPO-47外側層の形成を示す。

(a) 128.5グラムの水に12.5グラムの酢酸コバルト四水和物(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を溶かして調製し、これに112.8グラムのアルミニウムイソプロポキサイド(Al(OC(3H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>))を加えた。できた混合物に36.1グラムの水性シリカゾル(ルドックス™30.1重量%SiO<sub>2</sub>)を加え、つぎ

88

2.89グラムを500℃、約50cm<sup>3</sup>/分(STP)の流速のヘリウム中で2モル% n-ブタンと50分反応させた。ブタン消費の擬似一次時速度定数(k<sub>A</sub>)は0.3であった。

#### 実施例101

下記の表は、実施例94のSAPO-11/AlPO<sub>4</sub>-11複合体触媒(“COMP”で示す)の1-ヘキサン転化率(示した通り650°F(343℃)および900°F(482℃)で40psig、8cm<sup>3</sup>の流速で)をSAPO-11とAlPO<sub>4</sub>-11の物理的混合物、SAPO-11そのままおよびZSMの上記相当品と、全1-ヘキセン転化率、二重結合(D.B.)異性化率、骨格異性化率、分解、オリゴマー化および他の転化率について比較したものである。

予め混合した69.3グラムの85%オルトリン酸(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)128.7グラムの水および71.2グラムのジエチルエタノールアミン[(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH]の溶液を加えた。

この反応混合物は、酸化物モル比で下記の組成を有していた。

2.0Et<sub>2</sub>NEtOH:0.167CoO:0.917Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:0.33CH<sub>3</sub>COOH:5.5iPrOH:55H<sub>2</sub>O

反応混合物を0.6リットルのステンレススチール製圧力反応容器に入れ、室温から150℃に一時間以上かけて攪拌しながら加熱した。反応混合物は、150℃で内因的な圧力のもとで攪拌しながら121.5時間熟成した。固形物を遠心分離で回収し、水洗、濾過し室温で風乾した。固形物の一部をX線および化学分析にかけた。X線粉末回折パターンは下記の通りであった。

(45)

89

90

表  
X線粉末回折図形

ピーク %	高さ		面積		ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
	角度 2- シータ	$\alpha$ -面間隔	角度 2- シータ	$\alpha$ -面間隔			
1	9.44	9.365	9.4	9.41	59569	6080	100.0
2	12.8	6.89	12.8	6.92	4016	368	6.1
3	13.9	6.39	13.8	6.40	2777	246	4.1
4	15.95	5.555	15.9	5.57	8615	805	13.2
5	17.6	5.05	17.5	5.06	3598	282	4.7
6	19.0	4.68	18.9	4.69	1575	172	2.8
7	20.6	4.32	20.5	4.33	23728	2263	37.2
8	21.8	4.07	21.8	4.08	2941	254	4.2
9	22.4	3.98	22.3	3.98	878	77	1.3
10	23.0	3.87	22.9	3.88	2367	227	3.7
11	24.7	3.605	24.65	3.61	10119	718	11.8
12	25.9	3.44	25.85	3.45	4615	444	7.3
13	27.6	3.23	27.6	3.23	2149	182	3.0
14	27.9	3.19	27.9	2.195	1090	101	1.7
15	29.5	3.03	29.45	3.03	1652	136	2.2
16	30.6	2.93	30.5	2.93	12072	922	15.2
17	30.85	2.90	30.9	2.90	5273	433	7.1
18	31.5	2.84	31.4	2.85	915	75	1.2
19	33.2	2.695	33.2	2.70	1427	109	1.8
20	34.5	2.603	34.4	2.60	1850	161	2.7
21	34.9	2.571	34.9	2.57	526	47	0.8
22	35.7	2.51	35.7	2.51	2017	121	2.0
23	38.5	2.34	38.4	2.34	1291	81	1.3
24	39.6	2.27	39.7	2.27	1249	67	1.1
25	42.5	2.13	42.5	2.13	1504	88	1.4
26	43.3	2.09	43.3	2.09	749	44	0.7
27	47.6	1.91	47.6	1.91	1210	72	1.2
28	48.6	1.87	48.6	1.87	3955	227	3.7
29	50.4	1.81	50.4	1.81	3513	175	2.9
30	52.5	1.74	52.6	1.74	926	33	0.6
31	53.25	1.72	53.2	1.72	1395	88	1.5
32	54.1	1.70	54.1	1.70	985	54	0.9

(b) 全体分析による化学組成は、26.4重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、3  
8.6重量% $\text{P}_2\text{O}_5$ 、5.0重量% $\text{CoO}$ 、5.5重量% $\text{SiO}_2$ 、10.6重  
量% $\text{C}$ 、2.1重量% $\text{N}$ および23.2重量% $\text{LOI}$ であった。試  
料の一部を従来のSEM（走査電子顕微鏡）、EDAX（X線  
によるエネルギー分散分析）およびマウントしミクロト  
ームにした断片で検査した。47構造の結晶形の特徴をも  
った綺麗な結晶についてのEDAXの検討は、相対的なピー  
ク高さにもとづいて、下記の分析値を示した。

結晶寸法 (ミクロン)	スポット 位置	表 BB		
		Co	Si	(Co+Si)
30	中央から	.087	.029	.116
		.099	.029	.128
		.021	.113	.134
	縁端	.016	.098	.114
20	中央から	.073	.057	.130
		.064	.072	.136
	縁端	.057	.078	.135
15	中央	.116	.026	.142

(46)

結晶寸法 (ミクロン)	スポット 位置	91		
		Co	Si	(Co+Si)
	縁端	.035	.095	.130
10	中央	.084	.039	.123

分析したなかで一番小さい結晶を除いてどの結晶も中心がCoに富み、周囲がSiに富んでいた。

(c) 資料の一部の粒径を沈降計で測定した。同一のゲル組成で反応時間だけが違う二種の試料を調製した。沈降計の結果は、結晶化時間が増加したときの平均粒径の著しい増加を示し、光学顕微鏡下でのエピタキシーの成長やCo濃度勾配の所見その他の関連データとよく一致した。

(d) 上記(a)の固形物の一部を500℃で焼成し、標準のマックベイン-バーカー重量式吸着装置による吸着能力の研究に使用した。350℃における一夜の活性化のあと、下記のデータが得られた。

表 CC				
吸着剤	動力学的 直径Å	圧力ト ル	温度℃	吸着重 量%
O <sub>2</sub>	3.46	100.0	-183	25.7
O <sub>2</sub>	3.46	700.0	-183	31.3
n-ブタン	4.3	100.0	(22-24℃)	8.1
n-ブタン	4.3	700.0	(22-24℃)	8.6
n-ヘキサン	4.3	53.0	(22-24℃)	4.3
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	(22-24℃)	29.4

(e) 上記(d)の焼成物の一部を、炭化水素分解触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。

2.17グラムを500℃、約50cm<sup>3</sup>/分(STP)の流速のヘリウム中で2モル% n-ブタンと50分反応させた。ブタン消費の擬似一次速度定数(k<sub>A</sub>)は17.2であった。上記

(a)で合成したての試料2.55グラムをヘリウム中500℃で2時間その場で活性化し、次に500℃、約50cm<sup>3</sup>/分

(STP)の流速のヘリウム中で2モル% n-ブタンと50分反応させた。ブタン消費の擬似一次速度定数(k<sub>A</sub>)は2.4であった。

表 DD							
X線粉末回折図形							
ピーク %	高さ		面積		ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
	角度2- シート	α-面間隔	角度2- シート	α-面間隔			
1	9.4	9.38	9.4	9.445	37666	3123	100.0
2	12.8	6.90	12.8	6.925	10467	939	30.1
3	13.85	6.395	13.8	6.42	1387	120	3.9
4	15.95	5.56	15.9	5.57	5623	535	17.2
5	17.6	5.05	17.5	5.06	3330	298	9.5
6	20.5	4.32	20.5	4.33	27678	2603	85.3
7	21.5	4.14	21.4	4.145	2076	150	4.8
8	21.8	4.07	21.8	4.08	2623	258	8.3
9	22.3	3.98	22.3	3.98	1104	89	2.9

92

## 実施例103

この実施例は、SAP0-47が付着基体であるCoAPSO-47/SAP0-47複合体の製造を示す。

(a) 80.0グラムの85%磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、267.2グラムの水および61.5グラムのメチルブチルアミン(MeBuNH)を混合して最初の反応混合物を調製した。できた混合物に、14.4グラムのSiO<sub>2</sub>(Hi-Sil)を加え、次に：水和擬似ペーマイトアルミナ(70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を加えた。

10 できた最終混合物は、酸化物モル比で下記の組成を有していた。

2.0MeBuNH:0.6SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:50H<sub>2</sub>O.

反応混合物を0.6リットルのステンレススチール製の圧力容器に入れ、室温から200℃まで1時間以上かけて攪拌しながら加熱した。反応混合物を200℃で攪拌しながら20時間熟成した。この時点で反応混合物を50℃に冷却し、少量の試料を取り出した。固形物を遠心分離で捕集し、真空濾過で洗浄し、室温で風乾した。

20 (b) 残りの反応混合物に予め混合した13.9グラムの酢酸コバルト四水和物(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を46.5グラムの水に溶かした溶液を加えた。できた最終混合物は、酸化物モル比で下記の組成を有していた。

2.0MeBuNH:0.6SiO<sub>2</sub>:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.4CH<sub>3</sub>COOH:60H<sub>2</sub>O.

反応混合物を攪拌しながら、1時間以上かけて150℃に再加熱し、攪拌しながら150℃で45時間熟成した。小粒子の固形物を回収して遠心分離で洗浄し、粗い粒子は沈降で回収して真空濾過で洗い室温で風乾した。

30 (c) (a)および(b)で回収した生成物の一部をX線および化学分析にかけた。X線粉末回折パターンを下記に示す。

(47)

ピーク %	93 高さ		面積		94		
	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
10	23.0	3.87	22.9	3.88	3931	361	11.6
11	24.7	3.61	24.6	3.61	14379	1412	45.2
12	25.8	3.45	25.8	3.45	3907	361	11.6
13	27.6	3.23	27.6	3.24	2348	193	6.2
14	27.9	3.20	27.9	3.20	1807	166	5.3
15	29.5	3.03	29.4	3.035	1152	102	3.3
16	30.5	2.93	30.5	2.93	13739	1180	37.8
17	30.8	2.90	30.8	2.90	4040	434	139
18	31.4	2.85	31.4	2.85	946	89	2.9
19	32.2	2.78	32.2	2.78	409	44	1.4
20	33.2	2.70	33.2	2.70	1803	166	5.3
21	34.4	2.61	34.4	2.61	1859	167	5.4
22	34.8	2.575	34.8	2.58	642	59	1.9
23	35.7	2.51	35.7	2.52	2339	189	6.1
24	37.8	2.38	37.8	2.38	588	39	1.3
25	38.1	2.36	38.0	2.37	733	47	1.5
26	38.4	2.34	38.4	2.35	946	68	2.2
27	38.65	2.33	38.6	2.33	321	46	1.5
28	38.9	2.31	38.9	2.315	710	54	1.8
29	39.2	2.30	39.2	2.30	490	51	1.7
30	39.6	2.28	39.55	2.28	1205	92	3.0
31	42.5	2.13	42.5	2.13	1644	118	3.8
32	43.3	2.09	43.3	2.09	984	71	2.3
33	46.7	1.95	46.7	1.945	621	37	1.2
34	47.6	1.91	47.55	1.91	1603	107	3.4
35	48.7	1.87	48.6	1.87	3791	185	5.9
36	49.2	1.85	49.2	1.85	371	41	1.3
37	49.35	1.85	49.6	1.84	457	34	1.1
38	50.4	1.81	50.4	1.81	2690	162	5.2
39	52.4	1.7540	52.4	1.745	456	39	1.3
40	53.15	1.72	53.2	1.72	1198	89	2.9
41	54.0	1.70	54.0	1.70	1069	71	2.3
42	54.5	1.68	54.5	1.68	970	70	2.3

表

E

X 線 粉 末 回 折 図 形

ピーク %	高さ		面積				
	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
1	9.36	9.45	9.295	9.515	29689	2590	100.0
2	12.8	6.93	12.7	6.96	8498	784	30.3
3	13.8	6.435	13.7	6.45	1451	1451	4.4
4	15.9	5.58	15.8	5.60	4415	387	15.0
5	17.5	5.07	17.4	5.09	2330	205	7.9
6	20.5	4.34	20.4	4.35	20987	1993	76.9
7	21.7	4.09	21.7	4.095	2471	215	8.3
8	22.25	4.00	22.8	4.00	544	41	1.6



(48)

ピーク %	95 高さ		面積		96		
	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	角度 2- シート	$\alpha$ -面間隔	ピーク面積	ピーク高さ	相対強さ
9	22.85	3.89	22.8	3.90	2642	243	9.4
10	24.6	3.62	24.5	3.63	13753	1283	49.5
11	25.8	3.46	25.7	3.46	3250	294	11.4
12	27.5	3.245	27.45	3.25	1524	129	5.0
13	27.8	3.205	27.8	3.21	1490	139	5.4
14	29.35	3.04	29.3	3.05	1076	95	3.7
15	30.4	2.94	30.4	2.94	12342	1018	39.2
16	30.7	2.91	30.7	2.91	9434	424	16.4
17	31.3	2.86	31.3	2.86	814	60	2.3
18	32.1	2.785	32.1	2.79	535	46	1.8
19	33.1	2.71	33.0	2.71	2036	176	6.8
20	34.3	2.61	34.3	2.615	1936	148	5.7
21	35.6	2.52	35.6	2.52	1797	140	5.4
22	38.3	2.38	38.3	2.35	699	37	1.5
23	39.5	2.28	39.5	2.28	1194	73	2.8
24	32.35	2.13	42.35	2.13	1622	86	3.4
25	47.5	1.915	47.45	1.92	1234	75	2.9
26	48.45	1.88	48.5	1.88	2793	155	6.0
27	50.3	1.815	50.2	1.82	2423	119	4.6
28	52.3	1.75	52.3	1.75	793	38	1.5
29	52.3	1.73	53.0	1.73	1059	65	2.5
30	53.0	1.70	53.8	1.70	903	54	2.1
31	53.8	1.69	54.4	1.69	852	48	1.9
32	55.7	1.65	55.6	1.65	513	57	2.2
32	55.8	1.65	55.8	1.65	909	74	2.9

(d) 試料のSAP0-47部分は全分析で36.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、27.5重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、14.1重量%SiO<sub>2</sub>、8.7重量%C、2.0重量%N、20.6重量%LOIの化学組成を示した。SAP0-47部分の上のCoAPSO-47は全分析で28.3重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、35.3重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、9.0重量%SiO<sub>2</sub>、4.9重量%CoO、11.0重量%Cおよび21.0重量%LOIの化学組成を示した。

(e) CoAPSO層の結晶化の前後でのSAP0-47の沈降計による粒度測定を行った。結果はエピタキシーの成長に一致する平均粒径の増加を示した。

(f) 上記(a)の固形物の一部を500℃で焼成して炭化水素の分解の触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。1.64グラムを、500℃、約50cm<sup>3</sup>/分(STP)の流速のヘリウム中2モル%のn-ブタンと50分間反応させた。ブタンの消費の擬似一次速度定数

(k<sub>A</sub>)は1.6であった。上記(b)の固形物の一部を500℃で焼成して炭化水素の分解の触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。2.30グラムを、500℃、約50cm<sup>3</sup>/分(STP)の流速のヘリウム中2モル%のn-ブタンと50分間反応させた。ブタンの消費の擬似一次速度定数(k<sub>A</sub>)は42.9であった。

実施例104

下記はCoAP0-31の調製である。

(a) 230.6グラムの85%オルト燐酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)および593.0グラムの蒸留水を混ぜ、これに146.7グラムの水和酸化アルミニウム(70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.6重量%LOI、擬似ペーマイト)を加えて最初の混合物を調製した。できた混合物に、152.0グラムのジ-n-プロピルアミン(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NH)を加え、次に5重量%(乾燥酸化物換算)のAlPO<sub>4</sub>種結晶を加えた。次に、できた混合物をいくつかに分けた。10.0グラムの酢酸コバルト四水和物(Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を66.9グラムの水に溶かして造った溶液を、152.4グラムの上記の混合物に加えて酸化物モル比で下記の組成をもつ最終反応混合物を形成した。

1.5(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NH):0.2CoO:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.4CH<sub>3</sub>COOH:58.5H<sub>2</sub>O.

反応混合物を密閉したテフロン<sup>TM</sup>張のステンレススティール圧力容器に入れ、150℃で内因性の圧力下にオーブン中で168時間加熱した。固形物を遠心分離で回収し、水洗、濾過し、室温で風乾した。固形物の一部をX線および化学分析にかけた。

生成物は混合物であったが、主な相は下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを示した。

表 FF

(49)

2-シート	$\alpha$ -面間隔	97 100I/I <sub>0</sub>
8.55	10.3	74
17.1	5.19	5
20.3	4.37	18
22.1	4.03	15
22.6	3.93	100
23.2	3.83	5
25.2	3.53	4
25.4	3.51	3
25.7	3.46	5
28.0	3.19	8
29.6	3.02	4
29.8	3.00	8
31.8	2.82	12
35.2	2.55	6

化学組成は、28.4重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、32.9重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、6.1重量%CoO、4.4重量%C、0.74重量%Nおよび31.8重量%LOIであった。酸化物モル比（無水物換算）で表すと、組成は、0.26C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N:0.37CoO:1.20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.00P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、下記の化学組成に相当する。

0.36C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N:(Co<sub>0.08</sub>Al<sub>0.50</sub>P<sub>0.42</sub>)O<sub>2</sub>.

#### 実施例105

下記はCoAPS0の調製である。

ワーリングブレンダーに入れた18.0グラムのアルミニウムイソプロポキシドに、29.1グラムの水中10.5グラムの85%オルトリン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）の溶液に加えた。この溶液を、粘度が上がり均一になるまで混ぜ合わせた。この混合物に、下記をこの順番に添加した。

- 1) 6.2グラムのルドックス™（コロイド状シリカ、水中30重量%、デュボンより販売）
- 2) 10.1グラムの水に溶かした2.5グラムの酢酸コバルト（Co(OAc)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O）および
- 3) 10.1グラムのジ-n-プロピルアミン（n-Pr<sub>2</sub>NH）。

ただし各添加のあと均一になるまで混合物を攪拌した。最後に、1.8グラムの結晶性AlPO<sub>4</sub>-41の種結晶を加えて攪拌した。反応混合物は酸化物モル比で下記の組成（種結晶を除く）をもつていた。

2.0nPrNH:0.2CoO:0.6SiO<sub>2</sub>:0.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.9P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:50H<sub>2</sub>O:0.4HOAc:5.4iPrOH.

最終混合物をポリテトラフルオロエチレン張のステンレススチール製の圧力容器に入れ、200℃で内因性の圧力下で24時間加熱した。結晶性の生成物を濾過で回収し、洗浄し100℃で乾燥した。生成物は混合物であったが、主な生成物は下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを示した。

2-シート	d (Å)	表 GG 相対強さ
6.80	12.99	27
9.69	9.13	29

98

13.69	6.47	25
18.26	4.86	16
20.62	4.31	7
21.12	4.21	100
22.20	4.00	84
22.88	3.89	40
23.16	3.84	34
25.28	3.52	14
25.79	3.45	23
29.50	3.03	20
31.39	2.850	8
37.75	2.383	13
43.07	2.100	5

#### 実施例106

この実施例は、前記の表Dに関連してCoAPS0-37の調製を説明する。

(a) 5.1グラムのH<sub>2</sub>O中11.6グラムの85%オルトリン酸に、6.8グラムの水和酸化アルミニウム（70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.6重量%LOI、擬似ペーマイト）を徐々に加えて最初の混合物を調製した。この混合物に、0.6グラムのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAOH）中2.0グラムの微粉シリカ（94.5重量%SiO<sub>2</sub>、5.5重量%H<sub>2</sub>O）カーボシルEH-5から成る懸濁物および50.9グラムの40%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPOAH）水溶液を加えた。次に、5.0グラムのH<sub>2</sub>Oに2.5グラムの酢酸コバルト（Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O）を溶かして造った溶液を加えた。コバルト塩はさらに、1.0グラムのH<sub>2</sub>Oで洗って流し込んだ。1.5グラムのSAPO-37の種結晶を加えた。最終反応混合物は酸化物モル比で下記の組成をもつていた。

1.0TPA<sub>2</sub>O:0.03TMA<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:0.2CoO:52H<sub>2</sub>O.

反応混合物をポリテトラフルオロエチレン張のステンレススチール製の密閉圧力容器に入れ、200℃で24時間加熱した。固形物を遠心分離で回収し、水洗し室温で風乾した。固形物は混合物であったが、主な生成物は下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを示した。

固形物を化学分析したところ、化学組成は下記の通りであった。27.1重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、35.7重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、7.5重量%CoO、4.7重量%SiO<sub>2</sub>、8.2重量%C、1.4重量%Nおよび24.3重量%LOIであった。酸化物モル比で表した組成は、

0.06TPA<sub>2</sub>O:0.12TMA<sub>2</sub>O:0.38CoO:1.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.95P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.29SiO<sub>2</sub>:1.13H<sub>2</sub>O.  
であった。これは下記の経験的組成に相当する。  
.05TMAOH.03TPAOH:(Co<sub>0.08</sub>Al<sub>0.438</sub>P<sub>0.415</sub>Si<sub>0.064</sub>)O<sub>2</sub>.  
固形物をX線分析に供し、二種の結晶性成分の混合物であることがわかった。主要成分であるCoAPS0は下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを有した。

(50)

99		
表	HH	
2-シート	dÅ	100×1/1 <sub>0</sub>
6.1	14.36	100
10.1	8.77	29
11.8	7.47	5
15.6	5.68	45
18.6	4.78	33
20.3	4.38	15
21.2	4.19	4
22.7	3.92	11
23.6	3.78	35
25.7	3.47	6
26.9	3.31	26
27.6	3.23	11
29.5	3.02	6
30.6	2.920	8
31.3	2.859	17
32.3	2.769	4
34.0	2.639	7
34.5	2.597	4
37.8	2.382	4
47.6	1.909	3
49.2	1.850	4
53.8	1.703	3

生成物のSEM検査で主要な形態はCoAPSO-37と思われる正八面体結晶の生成であることがわかった。小さな球形に近い不純物の粒子も観察された。正八面体粒子のEDAXマイクロプローブ分析は下記の相対的ピーク高さを与えた。

元 素	スポットプローブの平均
Co	0.03
Al	0.40
P	0.46
Si	0.11

(b) 上記の(a)からの固形物を空気中で、600℃で1-1/4時間焼成し、直接デシケーターに入れてN<sub>2</sub>中でX線分析にかけた。得られたX線粉末回折パターンは、実質的に上記の表と同じであった。

(c) 上記(b)の焼成物の一部を、標準マックペイン-ペーカー重量法吸着装置を使う吸着能力研究に使用した。約350℃での一夜の活性化のあと、下記のデータが得られた。

表 II				
吸着剤	動力学的直型Å	圧力トル	温度℃	吸着重量%
O <sub>2</sub>	3.46	102.5	-183	27.0
O <sub>2</sub>	3.46	753.0	-183	27.0
ネオペンタン	6.2	102.0	22.1	8.0

100				
吸着剤	動力学的直型Å	圧力トル	温度℃	吸着重量%
ネオペンタン	6.2	703.0	22.8	10.3
n-ヘキサン	4.3	45	22.4	12.3
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	20.8	23.3
H <sub>2</sub> O	2.65	18.5	22.3	32.0

この結果は、CoAPSO-37の生成物が少なくとも6.2Åの焼成生成物の孔径をもった微孔性の分子篩であることを示している。

- 10 上記(a)の物質の一部を炭化水素の分解の触媒としての有用性を示すのに設計された試験に使用した。1.96グラムを、その場で(空気中で600℃、1時間)焼成し、500℃、約50cm<sup>3</sup>/分(STP)の流速のヘリウム中2モル%のn-ブタンと10分間反応させた。ブタンの消費の擬似一次速度定数(k<sub>A</sub>)は、1.4であった。

#### 実施例107

この実施例は、前記の表Dに関連するMnAPSO-37の調製を示す。

- (a) 32.0グラムのH<sub>2</sub>O中46.1グラムの85%オルト磷酸に、28.0グラムの水和酸化アルミニウム(70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.6重量%LOI、擬似ペーマイト)を徐々に加えて最初の混合物を調製した。この混合物に2.2グラムのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)中7.6グラムのカーボシルEH-5/203.3グラムの40%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPOAH)水溶液から成る懸濁液を加えた。次に、15.5グラムのH<sub>2</sub>Oに9.8グラムの酢酸マンガナ(Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を溶かして造った溶液を加えた。全反応混合物を四つに分けて、その一つに1.5グラムのSAPO-37の種結晶を加えた。最終反応混合物は酸化物モル比で下記の組成をもっていた。

- 30 1.0TPA<sub>2</sub>O:0.03TMA<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:0.2MnO:55H<sub>2</sub>O.

反応混合物の種結晶添加部分をポリテトラフルオロエチレン張のステンレススティール製の密閉圧力容器に入れ、150℃で8日間加熱した。固形物を遠心分離で回収し、水洗し室温で風乾した。固形物を化学分析したところ、化学組成は下記の通りであった。34.0重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、27.8重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、5.4重量%MnO、6.9重量%SiO<sub>2</sub>、9.1重量%C、1.1重量%Nおよび24.4重量%LOIであった。酸化物モル比で表した組成は、

- 40 0.08TPA<sub>2</sub>O:0.03TMA<sub>2</sub>O:0.23MnO:1.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.59P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.34SiO<sub>2</sub>:1.50H<sub>2</sub>O.

であった。これは下記の経験的的化学組成(無水物換算)に相当する。

.02TMAOH.04TPAOH:(Mn<sub>0.061</sub>Al<sub>0.534</sub>P<sub>0.314</sub>Si<sub>0.092</sub>)O<sub>2</sub>. 固形物をX線分析に供し、二種の結晶性成分の混合物であることがわかった。主要成分であるMnAPSO-37は下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを有した。

(51)

101 表 JJ		
2-シート	d Å	100×I/I <sub>0</sub>
6.0	14.60	100
10.0	8.87	23
11.7	7.55	3
15.4	5.74	40
18.5	4.80	33
20.1	4.41	14
21.0	4.22	3
22.6	3.94	11
23.4	3.80	31
25.6	3.49	5
26.8	3.33	20
27.5	3.24	3
29.4	3.04	5
30.5	2.93	6
31.2	2.87	10
32.1	2.785	3
33.8	2.65	6
34.3	2.61	4
37.6	2.39	4
40.3	2.24	2
43.7	2.07	2
57.4	1.92	2
48.8	1.865	3
49.2	1.85	4
51.6	1.77	4
52.1	1.75	2
53.6	1.70	3

生成物のSEM検査で主要な形態はMnAPSO-37粒子と思われる正八面体結晶の生成であることがわかった。小さな球形に近い不純物の粒子も観察された。正八面体粒子のEDAXマイクロプローブ分析は下記の相対的ピーク高さを与えた。

元 素	スポットプローブの平均
Mn	0.02
Al	0.44
P	0.39
Si	0.15

(b) 上記の(a)からの固形物の一部を空気中で、60℃で1-1/4時間焼成し、直接デシケーターに入れてN<sub>2</sub>中でX線分析にかけた。

得られたX線粉末回折パターンは、実質的に上記の表Bと同じであった。

(c) 上記(b)の焼成物の一部を、標準マックペイン-ペーカー重量法吸着装置を使う吸着能力研究に使用した。約350℃での一夜の活性化のあと、下記のデータが得られた。

102 表 LL				
吸着剤	動力学的直型Å	圧力トル	温度℃	吸着重量%
O <sub>2</sub>	3.46	102.5	-183	15.7
O <sub>2</sub>	3.46	753.0	-183	25.7
ネオペンタン	6.2	102.0	22.1	6.5
ネオペンタン	6.2	703.0	22.8	9.7
n-ヘキサン	4.3	45	22.4	10.5
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	20.8	19.2
H <sub>2</sub> O	2.65	18.5	22.3	35.5

この結果は、6.2Åの動力学的直径を持つネオペンタンの吸着で示されるようにMnAPSO-37の生成物が少なくとも6.2Åの焼成生成物の孔径をもった微孔性の分子篩であることを示している。

MnAPSO-37は、下記に示すように少なくともd-面間隔を含む特徴的なX線回折パターンを持つ結晶性のシリコアルミノ磷酸マンガンである。

表 MM		
2-シート	d Å	相対強さ
20 6.0-6.2	14.22-14.60	vs
10.0-10.1	8.72-8.87	m
15.4-15.6	5.66-5.74	m
18.5-18.7	4.75-4.80	m
23.4-23.6	3.77-3.80	m
26.8-27.0	3.30-3.33	m

#### 実施例108

この実施例は、前記の表Dに関連するZAPSO-37の調製を示す。

(a) 28.5グラムのH<sub>2</sub>O中46.3グラムの85%オルト磷酸に、27.8グラムの水和酸化アルミニウム(70.6重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、29.6重量%LOI、擬似ペーマイト)を徐々に加えて最初の混合物を調製した。この混合物に2.3グラムのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)中7.6グラムのカーボシルEH-5/203.8グラムの40%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPOAH)水溶液から成る懸濁物を加えた。次に、20.0グラムのH<sub>2</sub>Oに8.8グラムの酢酸亜鉛(Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)を溶かして造った溶液を加えた。全反応混合物を四つに分けた。最終反応混合物は酸化物モル比で下記の組成をもっていた。

40 1.0TPA<sub>2</sub>O:0.03TMA<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:0.22ZnO:55H<sub>2</sub>O.

反応混合物の一部をポリテトラフルオロエチレン張のステンレススティール製の密閉圧力容器に入れ、オーブン中で200℃で7日間加熱した。固形物を遠心分離で回収し、水洗し室温で風乾した。固形物を化学分析したところ、化学組成は下記の通りであった。25.0重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、36.0重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、4.5重量%ZnO、9.9重量%SiO<sub>2</sub>、11.8重量%C、1.4重量%Nおよび24.1重量%LOIであった。酸化物モル比で表した組成は、

50 0.15TPA<sub>2</sub>O:0.06TMA<sub>2</sub>O:0.22ZnO:1.00Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.04P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6

(52)

103

7SiO<sub>2</sub>:1.00H<sub>2</sub>O.

であった。これは下記の経験的化学組成（無水物換算）に相当する。

.02TMAOH.04TPAOH:(Zn<sub>0.045</sub>Al<sub>0.403</sub>P<sub>0.416</sub>Si<sub>0.136</sub>)O<sub>2</sub>.  
固形物をX線分析に供し、下記のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを有することがわかった。

表 NN		
2-シート (>2)	d Å	100×I/I <sub>0</sub>
6.2	14.36	100
10.1	8.75	32
11.9	7.46	8
12.4	7.13	3
15.6	5.67	46
18.6	4.76	29
20.3	4.37	23
21.4	4.16	13
22.8	3.90	12
23.6	3.77	34
25.7	3.46	5
27.0	3.30	24
29.6	3.02	6
30.7	2.91	11
31.4	2.85	18
32.4	2.76	4
34.1	2.63	8
34.6	2.59	3
37.8	2.38	3
43.9	2.06	3
47.8	1.90	3
53.9	1.70	3
54.1	1.70	3

(b) 上記の (a) で調製した反応混合物の一部を空气中で、150℃で7日間熟成した。生成物を同様に処理したあと、固形物のX線粉末回折パターンは、実質的に前出の表に示したのと同じであった。

生成物のSEM検査では、その形態は、形を決めるのが困難な極微粒子（＜1ミクロン）であることが分かった。粒子のEDAX面積走査分析は下記の相対的ピーク高さを与えた。

元 素	スポットプローブの平均
Zn	0.08
Al	0.38
P	0.32
Si	0.22

(c) 上記 (a) からの固形物の一部を600℃で1-1/4時間、空气中で焼成し、直接デシケーターに入れて、N<sub>2</sub>下X線分析にかけた。X線粉末回折パターンは、実質的に前出の表に示したのと同じであった。

104

(d) 上記 (c) の焼成物の一部を、標準マックベイン-ベーカー重量法吸着装置を使う吸着能力研究に使用した。約350℃での一夜の活性化のあと、下記のデータが得られた。

表 OO				
吸着剤	動力学的 直型Å	圧力 トル	温度℃	吸着重量%
O <sub>2</sub>	3.46	102.5	-183	30.8
O <sub>2</sub>	3.46	753.0	-183	41.3
ネオペンタン	6.2	102.0	22.1	12.3
ネオペンタン	6.2	703.0	22.8	15.6
n-ヘキサン	4.3	45	22.4	18.6
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	20.8	31.4
H <sub>2</sub> O	2.65	18.5	22.3	44.2

この結果は、6.2Åの動力学的直径を持つネオペンタンの吸着で示されるようにZAPSO-37の生成物が少なくとも6.2Åの焼成生成物の孔径をもった微孔性の分子篩であることを示している。

ZAPSO-37は、下記に示すように少なくともd-面間隔を含む特徴的なX線回折パターンを持つ結晶性のシリコアルミノ 20 燐酸亜鉛である。

表 PP		
2-シート	d Å	相対強さ
6.1-6.2	14.34-14.42	vs
10.1	8.75-8.79	m
15.6	5.67-5.70	m
18.6	4.76-4.77	m
23.5-23.6	3.77-3.78	m
26.9-27.0	3.30-3.31	m

30 実施例109

この実施例はAlPO<sub>4</sub>-34の調製を示す。

(a) 51.8グラムの85重量%オルト燐酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) と130.8グラムの燐酸モノアルミニウム (Al (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>水溶液、7.8重量%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、32.8重量%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を混ぜることによって反応混合物を調製し、これに368グラムの39.3重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) 水溶液を加えて均一になるまで攪拌した。最終反応混合物の組成は、酸化物モル比で下記の通りであった。

10.0TEAOH·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·177H<sub>2</sub>O.

40 反応混合物の一部 (274.6グラム) をテフロンジャーに入れて密封し、オープン中で100℃で144時間加熱した。液体を傾瀉し、残った固形物をH<sub>2</sub>Oで洗い、風乾した。得られた固形物4.6グラムをX線粉末回折で分析し、米国特許第4310440号の実施例46に記載されたようにAlPO<sub>4</sub>であることがかった。傾瀉した液体をテフロンTMジャーに入れて密封し、オープン中100℃で269時間加熱した。5.0グラムの焼成AlPO<sub>4</sub>-5を熱い反応混合物に加え均一になるまで混合し、100℃で71時間加熱した。AlPO<sub>4</sub>-34生成物を遠心分離で回収し、H<sub>2</sub>Oで洗い室温で風乾した。50 た。

(53)

105

上記に使用した焼成 $\text{AlPO}_4-5$ は、85%オルトリン酸、水和アルミナ（擬似ペーマント相）およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシドおよびテンプレート剤のトリプロピルアミンを使用して米国特許第4310440号の実施例1-26に開示されたのと同様の方法で調製した。結晶化は、攪拌付のステンレススティールオートクレーブ中で150℃で内因性の圧力下で行った。乾燥した生成物のX線粉末回折は、単一生成物として $\text{AlPO}_4-5$ を示した。合成したての $\text{AlPO}_4-5$ を空气中で600℃で2.5時間焼成し、次に室内条件で再水和した。

乾燥した $\text{AlPO}_4-5$ 生成物の4.6グラムを分析し、下記の化学分析値を得た。

	重量%
炭素	10.8
窒素	1.4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	28.5
$\text{P}_2\text{O}_5$	46.7
LOI*	25.5

\*LOI=強熱減量

上記の化学分析値は酸化物モル比で下記の生成物組成に相当する。

$0.40\text{TEAOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.18\text{P}_2\text{O}_5:177\text{H}_2\text{O}$ .

これは下記の経験的組成に相当する。

$0.092\text{TEAOH}:(\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.54}\text{O}_2)$ .

$\text{AlPO}_4-34$ 生成物のX線粉末回折パターンは下記の表のデータで特徴づけられた。

2-シート	dÅ	(100×I/I <sub>0</sub> )
9.6	9.24	100
13.0	6.80	12
14.1	6.27	11
15.6	5.69	7
16.2	5.48	23
16.8	5.27	3
17.9	4.94	14
19.1	4.64	3
20.9	4.25	41
22.1	4.02	4
22.6	3.94	3
23.3	3.81	3
25.1	3.54	15
26.3	3.39	9
28.3	3.16	3
30.2	2.959	4
30.9	2.896	22
32.5	2.753	3
33.9	2.647	3
34.9	2.570	3
36.5	2.465	2

106

2-シート	dÅ	(100×I/I <sub>0</sub> )
39.9	2.258	2
43.3	2.090	2
49.5	1.842	2
51.3	1.782	3

(b) (a) で得られた $\text{AlPO}_4-34$ 生成物の一部を空气中で31℃/時で600℃まで加熱し、600℃で4.5時間保持することによって焼成した。室温に冷却し、室内空气中で再水和したあと、焼成した固形物は下記の表のデータで特徴づけられるX線粉末回折パターンを有した。

表 RR

2-シート	dÅ	(100×I/I <sub>0</sub> )
9.7	9.10	100
10.2	8.65	34
12.1	7.30	3
12.9	6.88	19
15.5	5.73	4
17.2	5.15	4
19.5	4.55	29
19.8	4.48	26
20.7	4.30	23
21.5	4.13	5
22.8	3.91	7
24.4	3.65	14
24.9	3.58	7
25.9	3.44	5
27.0	3.30	5
27.4	3.25	3
28.2	3.17	8
29.3	3.05	17
31.0	2.883	15
32.0	2.79	10
33.0	2.714	7
38.4	2.347	3
40.1	2.250	3
43.1	2.097	2
49.6	1.838	3
53.0	1.726	3

焼成した $\text{AlPO}_4-34$ の一部を標準のマックペイン-ペカー重量法吸着装置に入れ、真空下に350℃で一夜活性化した。そのあと下記の表のように吸着データを測定した。すべての被吸着物の取り替えのあいだに350℃での真空活性化を実施した。

(54)

107

表 SS

吸着剤分子	動力学的 直型人	圧力 (トル)	温度℃	吸着重量%
O <sub>2</sub>	3.46	106	-183	21.8
O <sub>2</sub>	3.46	705	-183	31.7
イソブタン	5.0	704	23	0.9
n-ヘキサン	4.3	44	22	9.7
H <sub>2</sub> O	2.65	4.6	22	24.9
H <sub>2</sub> O	2.65	19	23	37.0

これらの結果は、AlPO<sub>4</sub>-34が少なくとも4.3Åで5.0Å未満の孔径をもつ微細孔分子篩であることを示している。

## 実施例110

(a) 水和酸化アルミニウム (70.6重量% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、26重量% LOI シュードベーマイト) 43.5gをH<sub>2</sub>O 119.3g中の85% オルトリン 57.5g中に徐々に添加し、均一になるまでかきまぜて初期混合物を調製した。この混合物にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAOH) 5.7g/40% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAOH) 水溶液 197.4g中のCab-O-Sil EH5の12.2gより成る懸濁液を添加し均質になるまでかきまぜた。

この反応混合物の組成は酸化物のモル比で示して0.6TPA<sub>2</sub>O:0.05TMA<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.8P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.6SiO<sub>2</sub>:50H<sub>2</sub>Oであつた。最後にNH<sub>4</sub>Yゼオライトの36.6gを添加して十分に混合した。反応混合物を0.6lのかくはん機付ステンレス鋼製圧力反応器に入れ、かくはんしながら200℃において1時間加熱し、200℃において5時間保つた。遠心分離により固体を回収し、水洗し100℃において乾燥し、50%の湿度において室温で再水和した。化学組成はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>26.4重量%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>20.5重量%、SiO<sub>2</sub>24.7重量%、C 9.3重量%、N<sub>2</sub>7.7重量%及びLOI27.4%であることがわかつた。これは実験的化学組成 (か焼した無水物基準)

(Al<sub>0.455</sub>P<sub>0.237</sub>Si<sub>0.338</sub>)O<sub>2</sub>

に相当した。

該固体をX線分析に供した:X線粉末回折図形は十分に結晶化されたSAPO-37/Yゼオライト複合物に相当した。

次に本発明の態様を総括して示す。この場合、請求項は態様項と読み変えることとする。

1. 多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶性組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに:

(a) 異なる相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し;

(b) 1相は結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し; しかも

(c) 該複合物は複合物内の別の相に対して1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである前記多相多組成複合物。

2. 多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の

108

無機結晶性モレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相の存在下において結晶成長によりもう一つの相が成長し; ここに:

(a) 異なる相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し;

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し; しかも

(c) 複合物は該複合物中のもう一つの相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである前記多相多組成複合物。

3. 多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出しているか、又は共に形成された多相が存在し、ここに:

(a) 異種の相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し;

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し、しかも

(c) 析出基材と、共に形成され、該析出基材を構成する相の一つとを包含する相が複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しいものである前記多相多組成複合物。

4. 各相が相の結晶骨組構造の一部としてリン及びアルミニウムを含有し、しかも1相が相の全重量の少なくとも約20重量%を構成する請求項3記載の複合物。

5. 多相多組成複合物であつて、その相として異種の無機結晶モレキュラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出されるか、又は共に形成される多相が存在し、ここに

(a) 異なる相は隣接し、しかも互に明瞭に区別されない共通の結晶骨組構造を有し;

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し; しかも

(c) 析出基材と、該析出基材を構成する、共に形成された1相とを包含する相が該複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しい、ものである前記多相多組成複合物。

6. (a) 複合物の相としての少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシーブ組成物であつて、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出しているか、又は共に形成された多相が存在する前記少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシーブ組成物;

(b) 異なるモレキュラーシーブ相は隣接しており、しかも互に明瞭に区別できない共通の結晶骨組構造を有し;

(c) 複合物の1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し; しかも

(d) 析出基材と、共に形成され、析出基材を構成する

(55)

109

相の一つとを包含する相は複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しい、ものである多相多組成複合物。

7. (a) 複合物の相としての少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシープ組成物であつて、この場合、少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出しているか、又は共に形成された多相が存在する前記少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシープ組成物；

(b) 異なるモレキュラーシープ相は互に構造的に融和性である骨組であり、かつ互いに明瞭に区別されず；

(c) 複合物の1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；しかも

(d) 析出基材と、共に形成され、析出基材を構成する相の一つを包含する相は複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しい、ものであることを包含する多相多組成複合物。

8. (a) 複合物の相として少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシープ組成物であつて、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出しているか、又は共に形成された多相が存在する前記少なくとも2種の異なる無機結晶モレキュラーシープ組成物；

(b) 異なるモレキュラーシープ相は互に積分格子会合の状態にあり、互に明瞭に構造的に区別されず；

(c) 複合物の1相は結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；しかも

(d) 相は析出基材と該析出基材を構成する共に形成された相の一つを包含する相が複合物を構成する相の全重量の少なくとも約20重量%に等しい、ものである多相多組成複合物。

9. 二つの相が存在し、一つは非ゼオライト系のモレキュラーシープの構造及び組成を包含し、上記相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシープの構造及び組成を包含する請求項3記載の複合物。

10. 二つの相が存在し、一つはアルミノホスフェート含有モレキュラーシープの構造及び組成を包含し、上記相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシープの構造及び組成を含有する請求項4記載の複合物。

11. 二つの相が存在し、一つはアルミノホスフェート含有モレキュラーシープの構造及び組成を包含し、上記相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシープの構造及び組成を包含する請求項5記載の複合物。

12. 二つの相が存在し、一つはアルミノホスフェート含有モレキュラーシープの構造及び組成を包含し、上記の相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシープの構造及び組成を包含する請求項6記載の複合物。

13. 二つの相が存在し、一つはアルミノホスフェート含有モレキュラーシープの構造及び組成を包含し、上記相の他方はアルミノシリケートモレキュラーシープの構造

110

及び組成を包含する請求項7記載の複合物。

14. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項9記載の複合物。

15. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項10記載の複合物。

16. 一つの相がSAP0組成物である請求項9記載の複合物。

17. 一つの相がSAP0組成物である請求項10記載の複合物。

18. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項16記載の複合物。

19. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項17記載の複合物。

20. 一つの相がCoAPS0組成物である請求項9記載の複合物。

21. 一つの相がCoAPS0組成物である請求項10記載の複合物。

22. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項20記載の複合物。

23. アルミノシリケートモレキュラーシープがY型ゼオライト系モレキュラーシープである請求項21記載の複合物。

24. 結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する相が式I:

30 mR:  $(Q_w Al_x Py Si_z)_2 O_2$

により表わされる無水基準の実験的化学組成を有するモレキュラーシープであり、ここに

Qは

(a) 電荷nに有する骨組酸化物単位  $\Delta Q^n O^{n/2}$ ▼

(式中nは-3、-2、-1、0又は+1であることができる)として存在する少なくとも1種の元素；

(b) (i) 約1.51Åと約2.06Åとの間の、四面体酸化物構造における平均T-O間隔

(ii) 約125キロカロリー/g原子〜約310キロカロリー/g

40 原子の間のカチオン電気陰性度、及び

(iii) 298°Kにおいて約59キロカロリー/g原子よりも大きいQ-O結合解離エネルギーを有する結晶性三元酸化物構造において、安定なQ-O-P、Q-O-Al又はQ-O-Q結合を形成する能力、

を有する元素

を表わし、；

Rは結晶内細孔系上に存在する少なくとも1種の有機テンプレート剤を表わし；

mは  $(Q_w Al_x Py Si_z)_2 O_2$  の1モル当り存在するRのモル量を表わし、ゼロないし約0.3の値を有し；そしてw、



(56)

111

x、y及びzは骨組酸化物単位として存在する $\Delta QO$   
 $n2\blacktriangledown$ 、 $\Delta AlO-2\blacktriangledown$ 、 $\Delta PO+2\blacktriangledown$ 、 $SiO_2$ のモル分率をそれぞれ；そして骨組酸化物として存在するQ、アルミニウム、リン及びケイ素のモル分率をそれぞれ表わし；前記モル分率は下記の限定組成値：

wは0～98モル%に等しく；

yは1～99モル%に等しく；

xは1～99モル%に等しく；そして

zは0～98モル%に等しい

以内にあるものとする請求項2記載の複合物。

25. 別の相がゼオライト系アルミノシリケートモレキュラーシーブである請求項24記載の複合物。

26. 相のすべてが異なる組成であり、かつそれらのそれぞれが式Iに包含される請求項24記載の複合物。

27. 少なくとも2相が互にエピタキシャルに整列した異種の無機結晶組成物であり、該2相のうち少なくとも1相は結晶骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する多相の複合物の製造方法において、

(a) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の一つを構成する結晶構造の、上記相の別の相の結晶を包含する析出基材の存在下における成長、(b) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の別の相の結晶を包含する析出基材の存在下における上記相の一つを構成する結晶構造の成長、又は(c) 結晶構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する上記相の一つと、上記相の別の相とを構成する結晶の共成長(joint growth)により該相の一つは別の相に対する析出基材を構成し、ここに、いずれの場合にも析出基材相が相全体の少なくとも約20重量%の量で存在することを特徴とする前記方法。

28. 他の相の結晶の存在下における相を構成する結晶構造の成長が該相の前駆物質の水熱結晶化処理を包含する請求項27記載の方法。

29. 異種の無機結晶組成物を相として有する多相多組成複合物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下に結晶成長により成長し、ここに

(a) 該異種の相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶骨組構造の部分としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである触媒組成物。

30. 異種の無機結晶組成物を相として有する多相多組成複合物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下に結晶成長により成長し、ここに

(a) 該異種の相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶骨組構造の部分としてリン原子及びア

112

ルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、ものである吸着剤組成物。

31. 析出基材を包含する相が、複合物を構成する相の全重量の少なくとも約50重量%に等しい請求項3記載の多相多組成複合物。

32. 析出基材を包含する相が複合物を構成する相の全重量の50重量%以上に等しい請求項31記載の多相多組成複合物。

33. 請求項31記載の多相多組成複合物を包含する触媒。

34. 請求項32記載の多相多組成複合物を包含する触媒。

35. 析出基材を包含する相が、複合物を構成する相の全重量の少なくとも約50重量%ないし約98重量%に等しい請求項31記載の触媒。

36. 触媒がその触媒的性能において、該触媒の任意の1相を包含するように製造した比較可能な触媒よりも少なくともより一層選択性であるか、又はより一層活性である請求項2記載の多相多組成複合物を包含してなる触媒組成物。

37. 触媒がその触媒的性能において任意の1相のみを包含するように製造した比較可能な触媒よりも少なくともより一層選択性であるか、又はより一層活性である請求項33記載の触媒組成物。

38. 多相多組成複合物であつて、それらの相として異種の無機結晶性組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長により成長し、ここに

(a) 異種の相は隣接し、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物は、その中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示し；しかも

(d) 触媒がその触媒的性能において、上記相の任意の1相を包含するように製造した比較可能な触媒よりも少なくともより一層選択性であるか、又はより一層活性である、ものである前記多相多組成複合物を包含して成る触媒組成物。

39. 複合物の相として異種の無機結晶性組成物を有する多相多組成複合物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上には別の相が析出するか、または共に形成された多相が存在し、ここに

(a) 異種の相は隣接しており、かつ共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 析出基材と、共に形成され該析出基材を構成する相の一つとを包含する相が、複合物を構成する相の全重

(57)

113

量の少なくとも約50重量を含有し、しかも

(d) 触媒がその触媒的性能において、相の任意の1相のみを包含するように製造された比較可能な触媒よりも少なくともより一層選択性であるか、又はより一層活性である。

ものである触媒組成物。

40. (A) 複合物の相としての異種の無機結晶性モレキユラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに

(a) 異種の相は隣接しており、しかも共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、

ものである多相多組成複合物；と

(B) 前記(A)の多相多組成複合物と、又は前記

(A)の複合物の相の多相多組成複合物と、隣接する共通の結晶骨組構造を有しないけれど前記(A)の多相多組成複合物に接着的に結合している無機結晶組成物と、を包含する不均質混合物。

41. (A) 複合物の相として異種の無機結晶性組成物を包含し、この場合少なくとも1相は別の相の存在下における結晶成長によつて成長し、ここに

(a) 該異種の相は隣接しており、しかも共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示す、

ものである多相多組成複合物；と

(B) 前記(A)の多相多組成複合物に結合している無定形複合物と、

を包含して成る不均質混合物。

42. 複合物の相として異種の無機結晶性モレキユラーシーブ組成物を包含し、この場合少なくとも1相は析出基材を包含し、該析出基材上においては別の相の存在下における結晶成長により別の相が成長し；ここに：

114

(a) 異種の相は隣接しており、しかも共通の結晶骨組構造を有し；

(b) 1相は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有し；

(c) 該複合物はその中の別の相に対する1相の明瞭な組成的不均質性を示し；しかも

(d) 該複合物は、その任意の相の比較可能な組成物よりも、より大きな活性を示す、ものである多相多組成複合物。

10 43. その他の相がゼオライト及びNZMSより成る群から選択されるものである請求項3記載の複合物。

44. 析出基材を構成する相を析出基材相と称し、任意の残りの相を外層と称し、ここに外層は結晶の骨組構造の一部としてリン原子及びアルミニウム原子を含有する相を包含する請求項3記載の複合物。

45. 外層が $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{SAPO}$ 、 $\text{MeAPO}$ 、 $\text{MeAPSO}$ 、 $\text{ELAPO}$ 、 $\text{ELAPSO}$ 及びそれらの混合物の一つであるNZMSを含有するものである請求項44記載の複合物。

46.  $\text{SAPO}$ が $\text{SAPO}-5$ 、 $\text{SAPO}-11$ 、 $\text{SAPO}-31$ 、 $\text{SAPO}-40$ 、 $\text{SAPO}-41$ 及び $\text{SAPO}-47$ の一つである請求項45記載の複合物。

47.  $\text{MeAPO}$ が $\text{CoAPO}$ 、 $\text{ZAPO}$ 、 $\text{MAPO}$ 及び $\text{MnAPO}$ の一つである請求項45記載の複合物。

48. 析出基材が、 $\text{SAPO}$ と構造的に融和性である $\text{AlPO}_4$ である請求項46記載の複合物。

49. 外層が中間孔径 $\text{SAPO}$ を含有する請求項45記載の複合物。

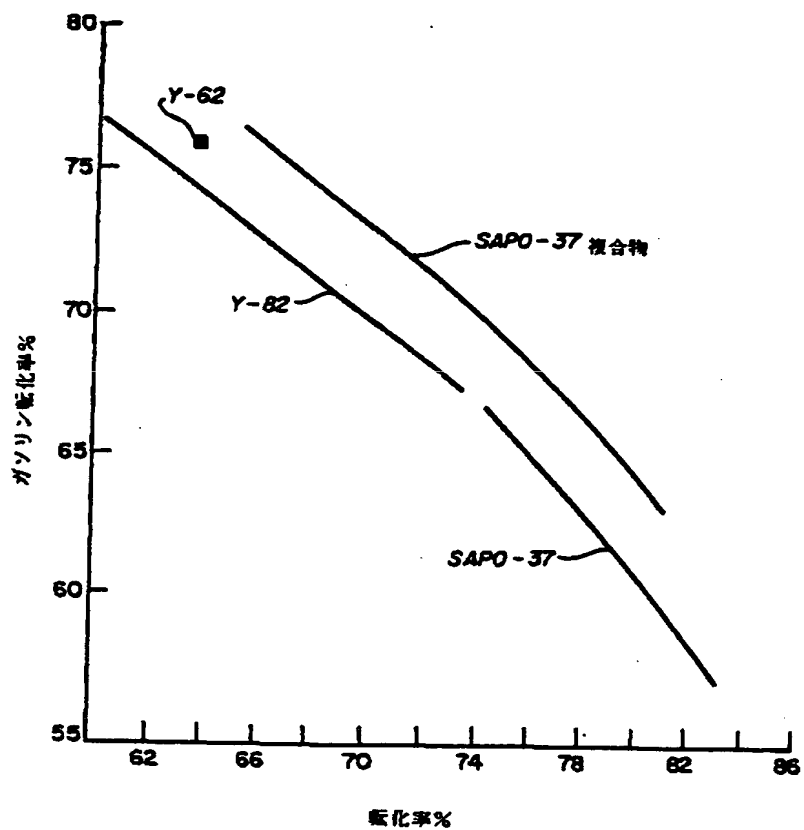
50. 析出基材が構造的に融和性の $\text{AlPO}_4$ を包含する請求項49記載の複合物。

30 【図面の簡単な説明】

図面は本発明の多組成多相複合物から製造したFCC触媒の予想外かつ望ましいMAT性能能力を、複合物に使用した相の組成及び構造を有するモレキユラーシーブから製造したFCC触媒のMAT性能に対して、ガソリン選択性対転化率(第1図)、ガス収率対転化率(第2図)、コーク収率対転化率(第3図)、芳香族体収率対転化率(第4図)ならびにナフテン類及びオレフィン類対転化率(第5図)をグラフ的に示す。

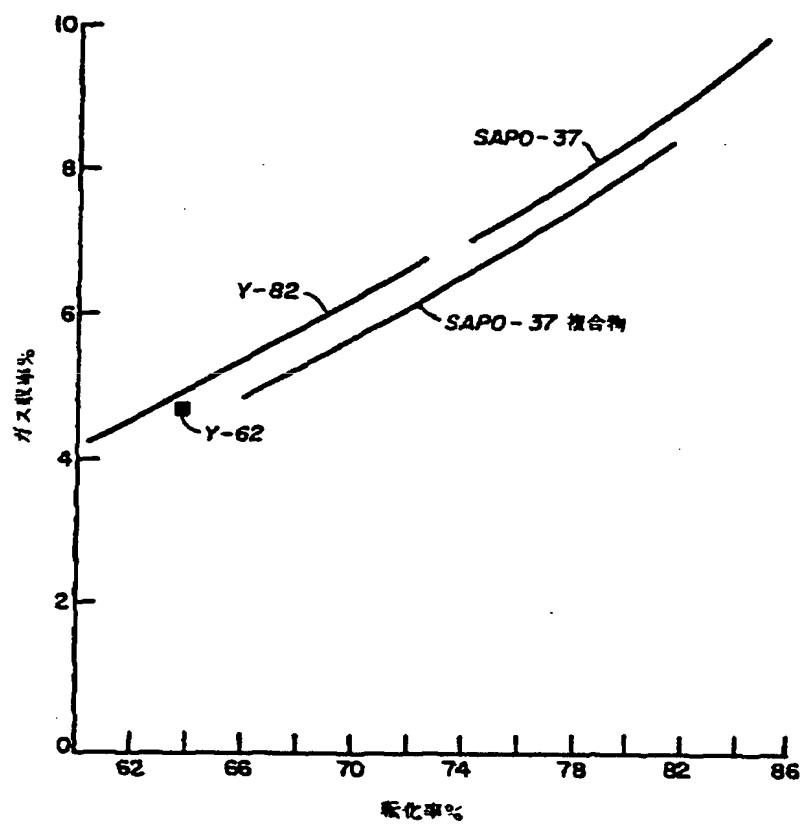
(58)

【第1図】



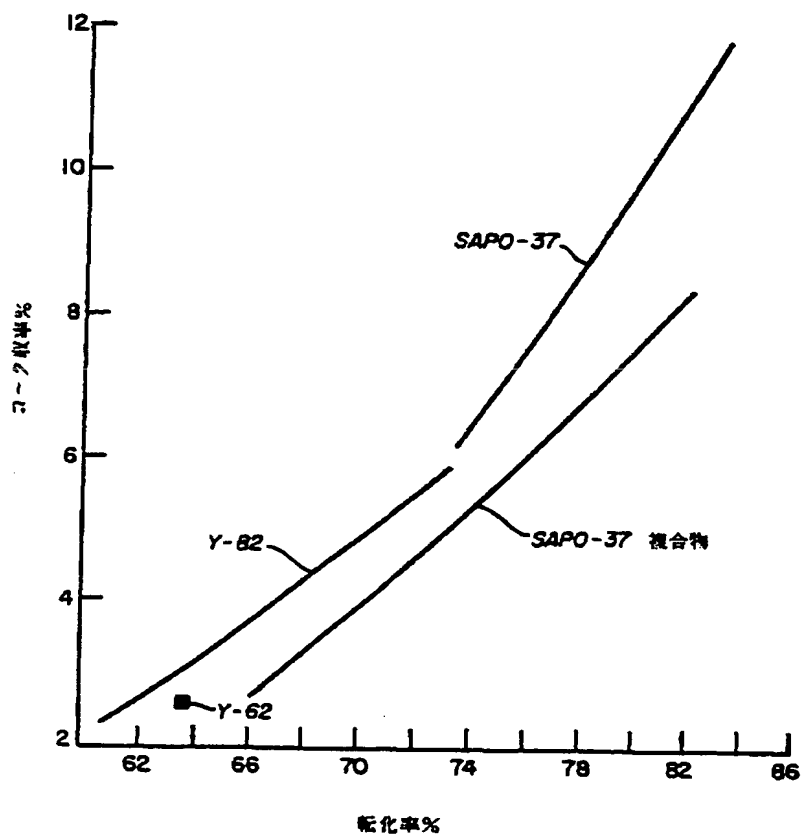
(59)

【第2図】



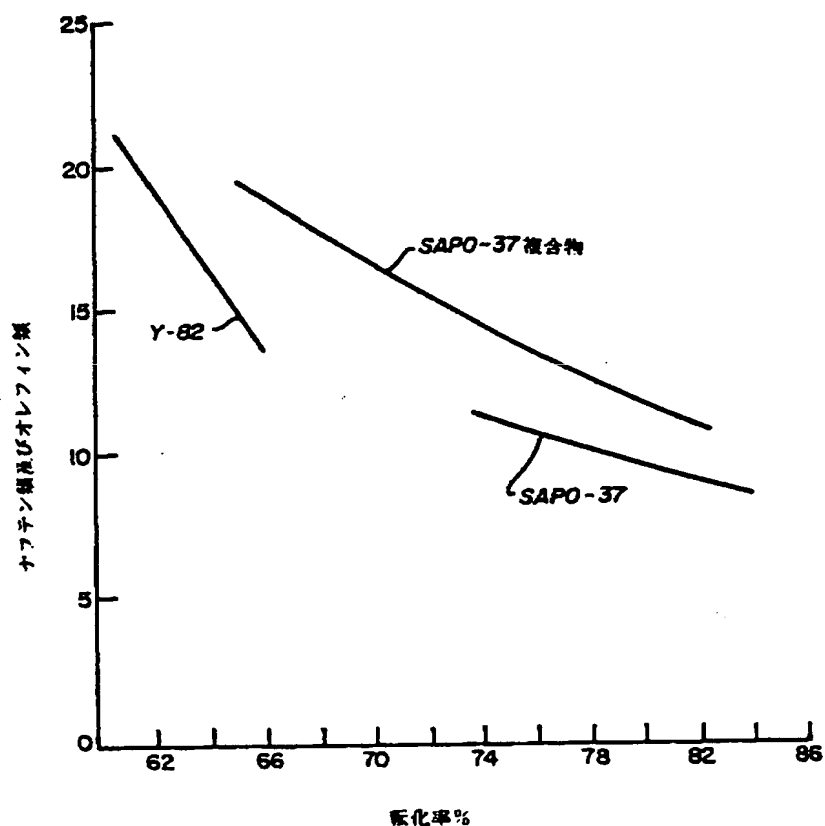
(60)

【第3図】



(62)

【第5図】



フロントページの続き

(72)発明者 アルバート、レイモンド、スプリンガー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、10553、  
マウント・バーノン、ウエスト・キングス  
ブリッジ・ロード 155番

(72)発明者 リチャード、タドイツ、ガジエク  
アメリカ合衆国、コネチカット州、06812、  
ニュー、フェアフィールド、ホワイトホー  
ル・ロード 4番